Ueber die
Einwirkung von Arsentrichlorid
auf tertiäre aromatische Amine
und auf Monomethylanilin

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Stanislaus Mroczkowski
aus Posen.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1910.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Dem

Andenken meiner teuren Mutter

sowie

meinem lieben Vater!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551502_0024

Einleitung.

Durch das Studium der Einwirkung von Phosphortrichlorid[1] und Arsentrichlorid[2] auf aromatische Verbindungen gelangte Michaelis zur Entdeckung der aromatischen Phosphor- und Arsenverbindungen.

Während Phosphortrichlorid im Gegensatz zum Arsentrichlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr oder bei Gegenwart von Aluminiumchlorid direkt leicht einwirkt unter Bildung von primären aromatischen Chlorphosphinen:[3]

$$C_6H_6 + PCl_3 = HCl + C_6H_5PCl_2,$$

konnte Michaelis primäre aromatische Arsine durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf die aromatischen Quecksilberverbindungen darstellen:

$$R_2Hg + 2\,AsCl_3 = 2\,R\,AsCl_2 + HgCl_2.$$

Nach dieser Methode konnte Michaelis in Gemeinschaft mit La Coste[4] das Phenylchlorarsin ($C_6H_5AsCl_2$) und das Ortho- und para-Tolylchlorarsin ($C_6H_4CH_3AsCl_2$) erhalten.

1) Ann. d. Chem. 181,265, 207,193, 212,203, 229,295 und Ber. der Deutsch. Chem. Ges.: 8,493, 922, 1304, 1306, 1310, 1313; 9,1053 10,627, 867, 815; 11,885. XII,338, 15,801. 1610, 1961, 2018; 18,2109, 2118; 21,1497; 25,1747; 27,272.

2) Ann. d. Chem. 201,184; 207,193; 233,60; 270,139 und Ber. der Deutsch. Ges. 8,1316, 9,1566, 10,622, 14,912, 15,1952 und 2876 18,41, 27,263.

3) Ann. d. Chem. 212,204.

4) Ann. d. Chem. 201,203.

Eine zweite, neuere Methode zur Darstellung von primären aromatischen Arsinen besteht darin, die tertiären Arsine mit einem Überschuss des Arsentrichlorids (je nach der Natur des Radicales der fünf- bis zehnfachen Menge) im zugeschmolzenen Rohre auf 150—300 ° (ebenfalls je nach der Natur des Radicales) zu erhitzen. Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$R_3 As + 2 As Cl_3 = 3 R As Cl_2.$$

Da die tertiären Arsine im allgemeinen leicht darzustellen sind, so ist diese Methode bei weitem vorteilhafter. Nach dieser Methode wurden dargestellt:[1]

das Phenylchlorarsin $C_6 H_5 As Cl_2$
das p-m-o-Tolylchlorarsin $C_6 H_4 CH_3 As Cl_2$
p-Anisylchlorarsin $C_6 H_4 OCH_3 As Cl_2$
p-Phenethylchlorarsin $C_6 H_4 O . C_2 H_5 As Cl_2$
p-m-Xylylchlorarsin $C_6 H_3 (CH_3)_2 As Cl_2$
φ-Cumylchlorarsine $C_6 H_2 (CH_3)_3 As Cl_2$
p-Cumylchlorarsin $C_6 H_4 (CH (CH_3)_2) As Cl_2$
α- u. β-Naphylchlorarsin $C_{10} H_7 As Cl_2$.

Aus den primären Chlorarsinen stellte Michaelis durch Einleiten von Chlor die entprechenden Tetrachloride dar, die ihm als Zwischenprodukt zur Darstellung der primären Arsinsäuren dienten. Diese Säuren entstehen durch Zersetzen der Tetrachloride mit Wasser:

$$R As Cl_2 + Cl_2 = R As Cl_4$$
$$R As Cl_4 + 3 HOH = R As O(OH)_2 + 4 H Cl.$$

1) Ann. d. Chem. 320,285, 301, 326, 330, 339, 342.

Einfacher noch werden die primären Arsinsäuren dargestellt, indem man die Dichlorarsine mit Wasser übergiesst und unter Erwärmung Chlor bis zur völligen Lösung einleitet. Auf diese Weise stellte Michaelis mit seinen Schülern folgende Säuren dar:[1]

die Phenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$

die Monoanisylarsinsäure $C_6H_4(OCH_3)AsO(OH)_2$

die Phenethylarsinsäure $C_6H_4(OC_2H_5)AsO(OH)_2$

die p-m-Tolylarsinsäuren $C_6H_4CH_3AsO(OH)_2$

m-p-Xylylarsinsäuren $C_6H_3(CH_3)_2AsO(OH)_2$

p-Cumylarsinsäure $C_6H_4CH(CH_3)_2AsO(OH)_2$

φ-Cumylarsinsäure $C_6H_2(CH_3)_3AsO(OH)_2$

α- u. β-Naphtylarsinsäure $C_{10}H_7AsO(OH)_2$.

Eine weitere Darstellungsweise der primären Arsinsäuren beruht auf der Oxydation der Chlorarsine mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung.[2] Auch durch Salpetersäure wird das Chlorarsin oxydiert, ohne dass die Salpetersäure nitrierend wirkt.

Palmer und Dehn[3] gelangten zur Arsinsäure durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Monophenylarsin. Auch durch Oxydation des Arsenobenzols mit konzentrierter Salpetersäure bekam Michaelis und Schulte[4] die Phenylarsinsäure.

Michaelis und Loesner[5] versuchten nun die Phenylarsinsäure zu nitrieren, um durch Reduktion

1) Ann. d. Chem. 201,203 und 320,303, 328, 333, 338, 340, 343.
2) Ann. d. Chem. 320,303.
3) Ber. 34,3599.
4) Ber. 14,913; 15,1952.
5) Ann. d. Chem. 320,294, 321.

der Nitrogruppe die Amidosäure zu erhalten. Die Nitrophenylarsinsäure $C_6 H_4 NO_2 As O(OH)_2$ wurde durch Nitrieren der Phenylarsinsäure vermittels 100 prozentiger Salpetersäure dargestellt.

W e b e r [1] erhielt die Nitrosäure durch Eintragen der Phenylarsinsäure in kleinen Anteilen in ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Die Versuche, die Nitrophenylarsinsäure durch Reduktion in die Amidophenylarsinsäure überzuführen, stiessen auf Schwierigkeiten, die darin bestehen, dass Reduktionsmittel im allgemeinen auch auf den Arsenrest verändernd einwirken. Schwefelwasserstoff reduziert zwar, wie M i c h a e l i s [2] bereits gefunden hatte, die Nitrogruppe zur Amidogruppe, aber unter gleichzeitiger Schwefelung des Arsinsäurerestes. Es spielen sich hierbei folgende Reaktionen ab:

$$Ar . NO_2 As O(OH)_2 + 2 H_2 S =$$
$$Ar . NH_2 . As S_2 + 3 H_2O$$
$$\text{oder} = Ar . NH_2 As S + S + 3 H_2O$$

und zwar in wässeriger Lösung. In ammoniakalischer Lösung wurde die Nitrophenylarsinsäure zur Amidophenylsulfarsinsäure reduziert:

$$Ar . NO_2 As O(OH)_2 + 3 H_2 S =$$
$$Ar . NH_2 S (SH)_2 + 3 H_2O.$$

A. B e r t h e i m [3] hat diese Reduktion der Nitrophenylarsinsäure zur Amidosäure dadurch ver-

1) Ann. 320,294, 321.
2) Ber. 27,263. Ann. 320,295.
Loesner, Diss. Rostock 1893.
3) Ber. 41,1655.

vollständigt, dass er die von Michaelis und Loesner erhaltenen Sulfide durch Kupfersulfat bei Gegenwart von Natronlauge entschwefelte und dabei zu der gesuchten Amidophenylarsinsäure gelangte. Hierbei haben sich folgende Reaktionen abgespielt:

$$Ar . NH_2 As S_2 + 2 Cu(OH)_2 = Ar NH_2 As O(OH)_2 + 2 Cu S + H_2O$$

und

$$Ar . NH_2 . As S + 2 Cu(OH)_2 = Ar . NH_2 As O(OH)_2 + Cu S + Cu + H_2O.$$

Die Reduktion der Nitrophenylarsinsäure führte Bertheim[1] auch aus, indem er Natriumamalgam als Reduktionsmittel benutzte. In eine methylalkoholische Lösung der Nitrophenylarsinsäure wurde bei einer Temperatur von 50—60° allmählich 4% Natriumamalgam in grossem Überschuss eingetragen. Nach völligem Verbrauchen desselben wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst, neutralisiert und die Amidoarsinsäure aus dem Zinksalz rein erhalten.

Während man nach obigem Verfahren zu den Amidosäuren gelangt, indem man aromatische Arsinsäuren zuerst nitriert und dann die Nitrogruppe reduziert, kann man nach einer anderen Reaktion aromatische Amidoarsinsäuren direkt durch Kondensation aromatischer Amine mit Arsensäure erhalten.

Im Jahre 1863 untersuchte nämlich Béchamp[2] die Einwirkung der Arsinsäure auf Anilin, indem

1) Ber. 41,1656.
2) Comp. Rend. 56, I, 1173.

er arsensaures Anilin auf 190—200 % erhitzte. Das Reaktionsprodukt, eine dunkle Schmelze, extrahierte er mit überschüssiger Sodalösung. Die abfiltrierte Lösung wurde konzentriert und mit Salz- oder Salpetersäure in mässigem Überschuss versetzt, worauf ein krystallinischer Körper ausfiel, den Béchamp für Arsensäureanilid:

$$C_6H_5NH \cdot AsO(OH)_2$$

hielt. Auch Fourneau,[1] der diesen Körper gleichfalls untersuchte, hat dieselbe Ansicht ausgesprochen; er hielt das in dem Handel unter den Namen Atoxyl findliche Präparat, das das Natriumsalz der Béchamp-schen Verbindung ist, für das mit 2 Molekülen Wasser kristallisierende Mononatriumsalz des Arsensäureanilids:

$$C_6H_5NH \cdot AsO{<}\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix} \cdot 2\,H_2O.$$

Erst die Untersuchungen von Ehrlich und Bertheim[2] erwiesen, dass der von Béchamp erhaltene Körper nicht diese Verbindung ist, sondern eine Arsinsäure, und zwar die p-Amidophenylarsinsäure, und dass ferner das Atoxyl, ein mit wechselndem Wassergehalt kristallisierendes Mononatriumsalz dieser Säure ist:

$$C_6H_4NH_2 \cdot AsO(OH)_2$$

$$\text{und } C_6H_4NH_2 \cdot AsO{<}\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix} \times H_2O.$$

---

1) Journ. Pharm. Chim. 6 Ser. 25,332.
2) Ber. 40,3292.

Die Richtigkeit dieser Auffassung bewiesen die eben genannten Forscher durch folgende Tatsachen:[1]

1. Die wässerigen Lösungen des Atoxyls können mit Alkalien, konzentrierter Salzsäure und 30 prozentiger Schwefelsäure zum Sieden erhitzt werden, ohne dass wesentliche Abspaltung von Anilin nachzuweisen ist. Erst beim Erhitzen der wässerigen Lösungen unter Druck über ihre Siedetemperatur oder beim Schmelzen des Atoxyl mit Alkali werden merkliche Mengen von Anilin und Arsensäure abgespalten. Da nun Anilide, zumal aber Anilide anorganischer Säuren, im allgemeinen mit grosser Leichtigkeit der Hydrolyse zugänglich sind, spricht die grosse Beständigkeit des Atoxyls gegen hydrolisierende Einflüsse durchaus gegen die Annahme des Anilids.

2. Das Atoxyl enthält eine primäre Aminogruppe Es verhält sich nämlich, wie später bewiesen wurde, in allen Reaktionen wie ein primäres Amin der aromatischen Reihe, $R—NH_2$. Insbesondere lässt es sich durch salpetrige Säure mit Leichtigkeit in Diazoverbindungen überführen, welche ihrerseits durch den üblichen Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff, Cyan resp. Carboxyl und Phenoläther in die schon von Michaelis und La Coste[2] synthetisch dargestellten aromatischen Arsinsäuren, nämlich in die Phenylarsinsäure, die Benzarsinsäure und die Phenethylarsinsäure, überführt werden können.

3. Das Atoxyl ist eine aromatische Arsinsäure $R . As O(OH)_2$. Es zeigt nämlich alle charakteristischen

1) Ehrlich und Bertheim Ber. 40,3292.
2) Ann. 201,203; 208,5; 320,299.

Reaktionen dieser von Michaelis eingehend studierten Arsinsäuren. Aus seinen ammoniakalischen Lösungen können durch Magnesiamischung oder Calciumchlorid die Salze in der Kälte nicht gefällt werden, während beim Erhitzen unter Einfluss derselben Reagentien sich weisse Magnesium- und Calciumsalze ausscheiden.

4. Dass im Atoxyl der Arsensäurerest am Benzolring verankert ist, wird auch dadurch bewiesen, dass das Kondensationsprodukt aus Atoxyl und β-Naphtochinonsulfonsäure,[1] ebenso wie der aus diazotiertem Atoxyl und β-Naphtylamin erhaltene Azofarbstoff noch arsenhaltig und spielend in Natriumkarbonat löslich sind.

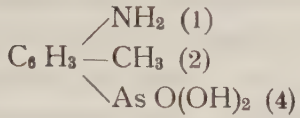
Nachdem Ehrlich und Bertheim so bewiesen hatten, dass das Béchampsche Kondensationsprodukt die Aminophenylarsinsäure ist, stellten sich Rudolf und Oskar Adler[2] die Frage, ob dem Béchampschen Verfahren eine allgemeine Bedeutung für die Synthese von aromatischen Amidoarsinsäuren zukomme. Gleichzeitig befassten sich mit diesem Thema Ludwig Benda und Robert Kahn.[3] Die eingehenden Versuche dieser Chemiker führten zu dem Resultat, dass nicht nur die Homologen des Anilins, sondern auch andere Anilinderivate bei geeigneter Behandlung mit Arsensäure in substituierte Arsanilsäuren übergeführt werden können.

---

1) Ber. 40,3292.
2) Ber. 41,931.
3) Ber. 41,1672.

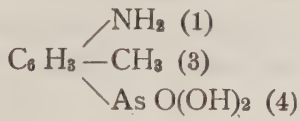
Es wurden so folgende Säuren [1] erhalten:

Amino-o-tolylarsinsäure:



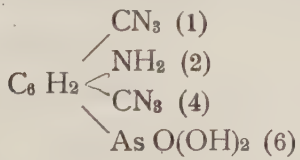
Schmelzpunkt 195 °.

Amino-m-tolylarsinsäure:



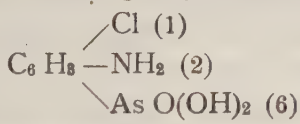
Schmelzpunkt 180 °.

Amino-p-xylylarsinsäure: [2]



Schmelzpunkt 216 °.

Amino-o-chlorphenylarsinsäure:



Schmelzpunkt 305 °.

und die Amino-α-Naphtylarsinsäure:

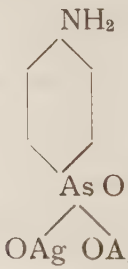
Schmelzpunkt 175 °.

---

1) O. und R. Adler, Ber. 41,931 und L. Benda und R. Kahn, Ber. 41,1672.

2) L. Benda und R. Kahn, Ber. 41,1673.

Alle diese Säuren sind durch scharfe Schmelzpunkte charakterisiert, wodurch sie sich von der p-Amidophenylarsinsäure unterscheiden, welche bei 280° sich zu bräunen anfängt, aber über 350° erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen oder sich völlig zu zersetzen. Ihrer chemischen Natur nach sind sie der p-Amidophenylarsinsäure sehr ähnlich. Sie bilden Mononatriumsalze, welche mit wechselndem Wassergehalt kristallisieren. Insbesondere bilden sie weisse, in Salpetersäure lösliche Silbersalze von dem Typus:



Bei der Einwirkung von Magnesiamischung oder Calciumchlorid auf ihre ammoniakalischen Lösungen werden die Salze in der Kälte nicht gefällt, während beim Erhitzen unter Einfluss derselben Agenzien weisse Magnesium- und Calciumsalze sich ausscheiden.

Ausserdem zeigen sie alle Eigenschaften einer freien Aminogruppe $-NH_2$; sie lassen sich demnach acetylieren:

Die Acetylierung wird am leichtesten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Natriumsalze bewirkt. Stehen diese nicht zur Verfügung, so kann man auch die freien Säuren unter Zuhilfenahme von wenig konzentrierter Schwefelsäure durch

Essigsäureanhydrid leicht acetylieren. Auf diese Weise haben Ehrlich und Bertheim,[1] Oskar Adler und Rudolf Adler,[2] ferner Ludwig Benda und Robert Kahn[3] folgende acetylierte Amidoarsinsäuren erhalten:

die Acetylamino-p-phenylarsiensäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ As\,O(OH)_2, \end{cases}$$

die Acetylamino-o-tolylarsinsäure:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3\ (1) \\ -NH \cdot CO \cdot CH_3\ (2) \\ As\,O(OH)_2\ (5), \end{cases}$$

bräunt sich von 260° an und zersetzt sich bei 306° unter Aufschäumen,

die Acetylamino-m-tolylarsinsäure:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3\ (1) \\ -NH \cdot CO\,CH_3\ (3) \\ As\,O(OH)_2\ (6), \end{cases}$$

färbt sich von 240° ab dunkel, ist aber bei 350° noch nicht völlig zersetzt,

die Acetylamino-p-xylylarsinsäure:

$$C_6H_2 \begin{cases} CH_3\ (1) \\ NH \cdot CO \cdot CH^3\ (2) \\ CH_3\ (4) \\ As\,O(OH)_2\ (5), \end{cases}$$

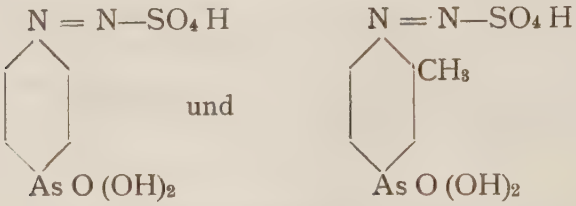
bräunt sich von 240° an, um 278° erfolgt Zersetzung unter Aufschäumen.

---

1) Ber. 40, 3292.
2) Ber. 41, 933.
3) Ber. 41, 1676.

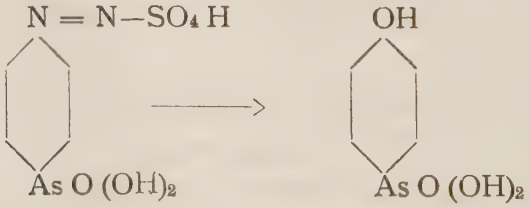
Zweitens lassen sich diese Säuren in bekannter Weise diazotieren.[1]

So haben die eben erwähnten Forscher[2] mit Natriumnitrit in schwefelsaurer- oder salzsaurer Lösung die diazotierte p-Phenylarsinsäure und die diazotierte p-Tolylarsinsäure erhalten:



Nachdem Bertheim[3] die diazotierte Phenylarsinsäure erhalten hatte, erprobte er den üblichen Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl, Wasserstoff, Halogene, Cyan resp. Carboxyl und Phenoläther. Auch die Überführung der Diazosäure mittels β-Naphtylamin in Azofarbstoff ist ihm gelungen.[3]

Danach erhielt Bertheim 1. durch Erwärmen der schwefelsauren Lösung der diazotierten p-Phenylarsinsäure bei einer Temperatur von ca. 70° die p-Oxyphenylarsinsäure (Phenolarsinsäure):[4]



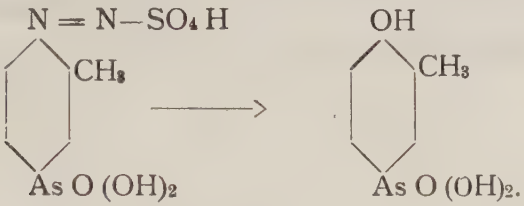
1) Bertheim, Ber. 41, 1853.

2) Bertheim, Ber. 40, 3297, ferner L. Benda und R. Kahn, Ber. 41, 1678 und Bertheim, Ber. 41, 1853.

3) Bertheim, Ber. 40, 3297.

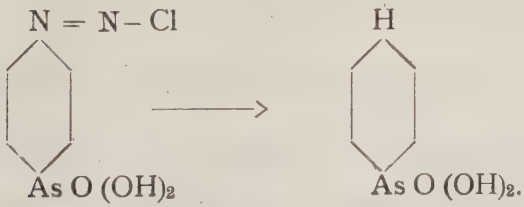
4) Ber. 41, 1854.

und aus der diazotierten Tolylarsinsäure die o-Kresolarsinsäure:[1]



Schmelzpunkt 180 °.

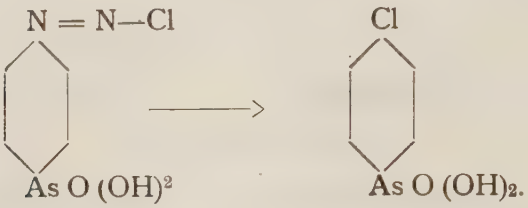
2. mittels Erhitzen der Diazoverbindung mit absolutem Alkohol oder Zinnoxydulnatrium wollte Bertheim den Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff bewirken; er beabsichtigte so, die diazotierte Phenylarsinsäure in die Phenylarsinsäure überzuführen. Die Versuche waren jedoch vergeblich. Erst nach der Methode von Mai[2] gelang es ihm, die p-Diazophenylarsinsäure mittels Natriumhypophosphit in salzsaurer Lösung bei einer Temperatur von + 2° in die Phenylarsinsäure überzuführen:



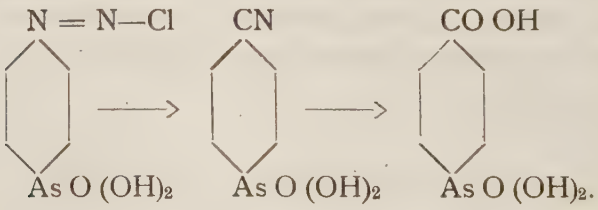
Diese Säure ist mit der von Michaelis und La Coste[3] synthetisch dargestellten Phenylarsinsäure identisch. Schmelzpunkt 158 °.

1) Ber. 41, 1678.
2) Ber. 35, 162.
3) Ann. d. Chem. 201, 203.

3. Durch Behandeln der salzsauren Lösung der diazotierten Phenylarsinsäure mit Kupferpulver bei einer Temperatur von 0° erhielt Bertheim die p-Chlorphenylarsinsäure:[1]



4. Auch der Ersatz der Diazogruppe durch Cyan und Carboxyl ist Bertheim gelungen. Zu diesem Zwecke versetzte er die salzsaure Diazolösung mit Cuprocyanür bei einer Temperatur von 70° und verseifte die erhaltene p-Cyanphenylsäurelösung mit Kalilauge; dabei bekam er die Benzarsinsäure:[2]



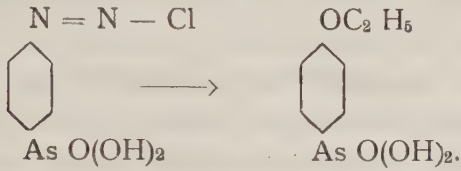
Auch diese Säure zeigt gleiches Verhalten mit der bereits früher von Michaelis und La Coste[3] dargestellten Benzarsinsäure.

5. Durch Übergiessen der p-Amidophenylarsinsäure mit absolutem Alkohol, Behandeln mit gasförmiger

---

1) Ber. 41, 1856.
2) Ber. 41, 1857.
3) Ann. d. Chem. 208, 5.

Salzsäure bis zur vollständigen Lösung, Diazotieren mit Äthylnitrit konnte Bertheim die Diazogruppe durch die Ätoxygruppe ersetzen; er erhielt so aus der Diazophenylarsinsäure die Äthoxyphenylarsinsäure (Phenetylarsinsäure):



Diese Säure ist auch mit der von Michaelis[1] dargestellten Phenetylarsinsäure identisch.

5. Die diazotierten Arsinsäuren können mit Aminen zu alkalilöslichen Azofarbstoffen kombiniert werden. So gab das Natriumsalz der diazotierten Phenylarsinsäure mit β-Naphtylamin in salzsaurer Lösung einen roten kristallisierenden Niederschlag des Azofarbstoffes.[2]

$(OH)_2 O As . C_6 H_4 . N = N . C_{10} H_6 . NH_2 . HCl.$

Diese Verbindung ist in Soda löslich, durch Säure wird sie ausgeschieden.

Von den bisher besprochenen Säuren wurde die p-Amidophenylarsinsäure von hohem pharmakologischen Interesse, seitdem Ehrlichs Untersuchung die Einwirkung von Atoxyl auf die Trypanosomen konstatiert hatte.

Ausser dieser von Béchamp gefundenen Methode, durch Kondensation von aromatischen Aminen mit Arsensäure zu den aromatischen Arsin-

1) Ann. 320, 299; Ber. 20, 52.
2) Ber. 40, 3297.

säuren zu gelangen, gibt es noch eine zweite, von Michaelis und Rabinerson[1] entdeckte, die darauf beruht, dass man durch Kondensation von Arsentrichlorid mit aromatischen tertiären Aminen und geeignetes Behandeln des Kondensationsprodukts mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd direkt die aromatischen Arsinsäuren erhalten kann.

In ähnlicher Weise wie die Nitrosogruppe lassen sich auch die entsprechenden phosphor- und arsenhaltigen Radicale in aromatische Aminoverbindungen einführen, nur dass sie entsprechend dem Charakter von Phosphor und Arsen leicht Chlor unter Bildung entsprechender Chloride aufnehmen:

$$C_6 H_4 N(CH_3)_2 . NO$$
$$C_6 H_4 N(CH_3)_2 P Cl_2$$
$$C_6 H_4 N(CH_3)_2 As Cl_2.$$

So haben Michaelis und Schenk[2] gefunden, dass Phosphortrichlorid auf tertiäre aromatische Amine bei Gegenwart von Chloraluminium einwirkt, indem der Rest $P Cl_2$ in das Phenyl des Amins eintritt, so dass aus Dimethylanilin das Dimethylanilinchlorphosphin

$$C_6 H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ P Cl_2 \end{cases}$$

entsteht.

Michaelis und Rabinerson[3] haben die entsprechende Einwirkung des Arsentrichlorids unter-

1) Ann. d. Chem. 270, 140.
2) Ann. 260, 1.
3) Ann. 270, 140.

sucht und gefunden, dass dies Chlorid noch bei weitem leichter einwirkt, so dass hier weder der Zusatz von Chloraluminium noch von einem andern Kondensationsmittel nötig ist.

Durch geeignetes Erhitzen des Dimethylanilins mit Arsentrichlorid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser und Natronlauge gewinnt man das Dimethylanilinarsenoxyd, das aus der schwach salzsauren Lösung mittels Soda isoliert werden kann.

Hierbei spielten sich folgende Reaktionen ab:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + AsCl_3 = C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2 . HCl\\ AsCl_2\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2 HCl\\ AsCl_2\end{cases} + 3\,NaOH = 3\,NaCl$$

$$+ C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\ AsO\end{cases} + 2H_2O.$$

Durch Behandeln des Dimethylarsenoxyds mit rotem Quecksilberoxyd stellte Michaelis und Bruder[1] ein Homologes des Atoxyls, die p-Dimethylamidophenylarsinsäure dar, allerdings in einer für technische Zwecke geringen Ausbeute.

Als indes Michaelis[2] im Jahre 1908 in Wasserstoffsuperoxyd ein Agenz gefunden hatte, dass

---

1) Ann. 320, 295 und Inaug.-Diss. v. Bruder, Rostock 1896.
2) Ber. 41, 1514.

das p-Dimethylanilinarsenoxyd in fast quantitativer Ausbeute in die p-Dimethylamidophenylarsinsäure übergeführt hatte, schien es von Interesse, zu untersuchen, ob der Michaelisschen Oxydationsmethode eine allgemeine Bedeutung für die Synthese von dimethylierter Amidoarsinsäuren zukomme. Wäre dem der Fall, so müsste es gelingen, eine homologe Reihe von Säuren vom Typus des Dimethylatoxyls darzustellen.

Untersuchungen in dieser Richtung auszuführen, war meine Aufgabe. Und in der Tat zeigten eingehende Versuche, dass Homologen des Dimethylanilinarsenoxyds nach der Michaelisschen Methode mit guter Ausbeute zu erhalten sind und leicht mit Wasserstoffsuperoxyd Arsinsäuren vom Typus des Atoxyls ergeben.

Ja, auch ein Monomethylanilinarsenoxyd kann nach dieser Methode gewonnen und zu dem Monomethylatoxyl oxydiert werden.

Diese neue homologe Reihe scheint umsomehr von pharmakologischem Interesse zu sein, als beim Dimethylatoxyl, dem einfachsten Glied der Reihe, eine geringere Giftigkeit festgestellt ist gegenüber dem Atoxyl.

Grundlage für die in Frage kommenden Arsinsäuren war die Gewinnung der entsprechenden Arsenoxyde. Zu diesem Zwecke musste ich untersuchen, ob man letztere überhaupt nach dem Michaelisschen Verfahren erhalten kann.

Eingehende Untersuchungen führten zu dem Resultat, dass mit der Zunahme der Basizität der betreffenden Amine die Reaktionsfähigkeit gegen

Arsentrichlorid proportional ist. Amine, deren basische Eigenschaften sehr gering sind, wie das o - Dimethylamidophenol, o - Dimethylamidobenzoesaures-Äthyl und auch o-Dimethylbromanilin reagieren mit Arsentrichlorid gar nicht.

Bei der modernen Auffassung[1] über die Konstitution aromatischer Amidoarsinverbindungen ist es eine selbstverständliche Voraussetzung für die erwähnten Reaktionen, dass die Parastellung zur Amidogruppe unbesetzt ist, da der Arsensäurerest in diese eintritt; wenn ich daher die Synthese mit para-Dimethylbromanilin, mit para-Dimethyltoluidin und para-Dimethylanixidin vergeblich versucht habe, so ist dies ein weiterer Beitrag für die Richtigkeit der neueren Konstitutionsauffassung.

Zur Gewinnung der aromatischen dimethylierten Amino-arsenoxyde habe ich mir die tertiären Amine selbst dargestellt. Da nach den in der Litteratur angegebenen Darstellungsweisen die Alkylierung der primären Amine durch Erhitzen mit Jodmethyl oder Methylalkohol bei Gegenwart von Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200—300° einerseits zu sehr geringen Ausbeuten führte, andererseits sehr umständlich und zeitraubend war, musste ich nach verschiedenen Versuchen diesen Weg verlassen. Erst als ich versuchte, die Ullmannsche[2] Alkylierungsmethode mittels Dimethylsulfat auch bei den hier in betracht kommenden Aminen anzuwenden, gelang es

---

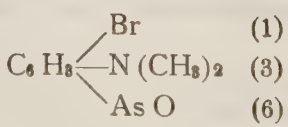
1) Ber. 40, 3293.
2) Ann. d. Chem. 327, 114.

mir die tertiären Amine mit der äusserst günstigsten Ausbeute (70 – 75 %) zu erhalten. Das Dimethyl-p-xylydin stellten mir die Hoechster Farbwerke in gewohnter Liberalität gütigst zur Verfügung.

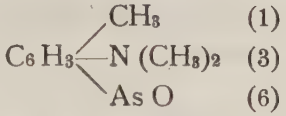
Bei der Kondensation des Arsentrichlorids mit den tertiären Aminen ist für die Ausbeute erstens die Benutzung reiner und trockener Materialien erforderlich. Zu diesem Zwecke wurde das käuflich bezogene Arsentrichlorid stets vor dem Gebrauche fraktioniert und die tertiären Amine mit Kaliumhydrat getrocknet. Zweitens sind die angewandten Mengenverhältnisse und die Dauer der Reaktion für die Ausbeute von entscheidender Bedeutung. Die zahlreichen von mir angestellten Versuche zeigten, dass man die besten Resultate erhält, wenn man 2 Teile Arsentrichlorid mit 1 Teil des Amines auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis die anfangs hellgelbe Flüssigkeit anfängt sich dunkelbraun zu färben. Die Zeit, in der die Reaktion verläuft, ist verschieden; meistens genügen 10—15 Minuten. Nur beim Monomethylanilin dauerte sie über eine halbe Stunde.

Auf diese Weise habe ich folgende Arsenoxyde erhalten:

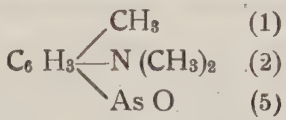
das p-Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyd:



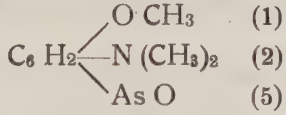
das p-Dimethylamido-m-tolylarsenoxyd:



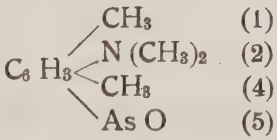
das p-Dimethylamido-o-tolylarsenoxyd:



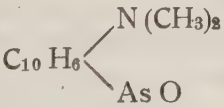
das p-Dimethylamido-o-anisylarsenoxyd:



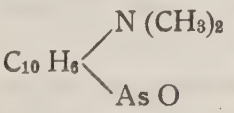
das p-Dimethylamido-p-xylylarsenoxyd:



das α-Dimethylamido-α-naphtylarsenoxyd:

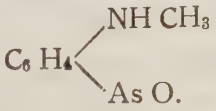


das Dimethylamido-β-naphtylarsenoxyd:



und

das Monomethylamidophenylarsenoxyd:



Alle diese Oxyde bilden feine weisse, amorphe Pulver; im trockenen Zustande zeigen sie einen stechenden Geruch und greifen die Schleimhäute an. Als Abkömmlinge des Arsentrioxyds verhalten sie sich als schwache Säuren und sind deshalb wohl in ätzendem, nicht in kohlensaurem Alkali löslich.

Alle Oxyde sind leicht löslich in verdünnter Salzsäure, Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser und Äther.

Mit Halogenwasserstoffsäuren bilden sie halogenwasserstoffsaure Salze, in Nadeln oder rhomboëdrischen Tafeln kristallisierende Verbindungen, die an der Luft allmählich und im Vakuumexsiccator noch schneller die Halogenwasserstoffsäure abspalten und mit der Zeit zerfliessen. Manche, wie die halogenwasserstoffsauren Salze des Dimethylamido-m-tolylarsenoxyds und die der α- und β-Dimethylamidonaphtylarsenoxyde zerfliessen schon beim Trocknen auf der Thonplatte.

Schwefelwasserstoffgas führt die Oxyde in Sulfide über. Diese bilden in Alkohol schwer lösliche kristallinische Pulver oder Nadeln, welche in Benzol gelöst, teils aus diesem, teils auf Zusatz von absolutem Alkohol ausfallen. Beim Erhitzen der Sulfide in salzsaurer Lösung zersetzen sie sich, indem unter Schwefelwasserstoffentwickelung salzsaure Chlorarsine entstehen.

Phosphorige Säure oder besser noch Natriumamalgam reduzieren die Arsenoxyde zu den Arsenoverbindungen:

$$2\,(CH_3)_2\,N\,C_6\,H_4\,As\,O + 2\,H_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2\,N\,.\,C_6\,H_4\,As \\ \| \\ (CH_3)_2\,N\,C_6\,H_4\,As\end{matrix} + 2\,H_2\,O.$$

Diese sind gelbe, kristallinische Pulver, die in Salzsäure und Chloroform sehr leicht löslich sind, in Alkohol, Äther und Wasser sich schwer lösen. Durch Alkali werden sie aus ihren sauren Lösungen unverändert wieder ausgeschieden. Beim Erhitzen oxydieren sie sich in festem Zustand, wie in Lösungen zu Oxyden. Mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 150° erhitzt, werden sie unter Bildung von tertiären Basen und Arsentrichlorid und unter Abscheidung von Arsen völlig zersetzt:

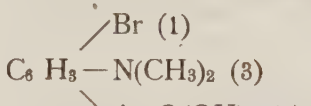
$$3\,N(CH_3)_2\,.\,R\,.\,As : As\,R\,.\,N(CH_3)_2 + 6\,H\,Cl = 6\,R\,N(CH_3)_2 + 2\,As\,Cl_3 + 2\,As_2.$$

In Salzsäure bis zur Sättigung gelöst, geben sie die salzsauren Arsenoverbindungen, schöne rote, kristallinische Körper, die in Wasser sich leicht lösen und mit Alkali in die Arsenoverbindungen wieder zurückgeführt werden können. An der Luft oxydieren sie sich leicht zu den salzsauren Salzen der Oxyde.

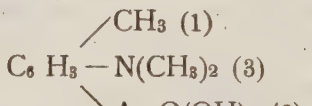
Wie bereits erwähnt, werden nach der Michaelisschen Methode die Oxyde mittels

Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali in die Arsinsäuren übergeführt. Auf diese Weise habe ich folgende Säuren erhalten:

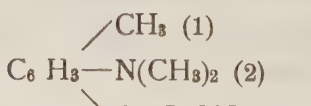
p-Dimethylamido-m-bromphenylarsinsäure:



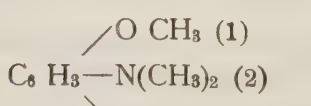
die p-Dimethylamido-m-tolylarsinsäure:



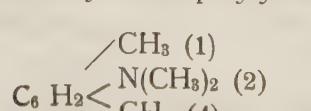
die p-Dimethylamido-o-tolylarsinsäure:



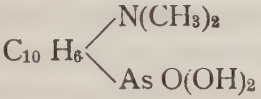
die p-Dimethylamido-o-anisylarsinsäure:



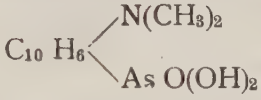
die p-Dimethylamido-p-xylylarsinsäure:



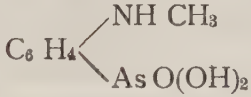
die p-Dimethylamido-α-naphtylarsinsäure:



die p-Dimethylamido-β-naphtylarsinsäure:



und die p-Monomethylamidophenylarsinsäure:



Michaelis ist es bis jetzt nicht gelungen, aromatische Arsine beziehungsweise Arsinsäure darzustellen, die ein Halogen im Benzolkern enthalten.

Bertheim[1] erhielt zwar, wie ich bereits erwähnt habe, die Chlorphenylarsinsäure, jedoch nur auf indirekte Weise, indem er die p-Amidophenylarsinsäure zunächst diazotierte und die Diazogruppe nach der bekannten Sandmeyerschen Reaktion durch Chlor ersetzte.

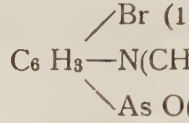
Nach der von Michaelis und Rabinerson[2] gefundenen Methode kann man direkt zu den im Kern halogenierten aromatischen Arsinen beziehungsweise Arsinsäuren gelangen, indem man Arsentrichlorid mit tertiären halogenierten Aminen kondensiert.

---

1) Bertheim, Ber. 41, 1856.

2) Michaelis und Rabinerson, Ann. d. Chem. 270, 140.

Auf diese Weise ist es mir gelungen, durch Kondensation von Arsentrichlorid mit m-Bromdimethylanilin und Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd zu der p-Dimethylamido-m-bromphenylarsinsäure:



zu gelangen.

Alle von mir dargestellten Säuren bilden lange, schmale Blättchen, die häufig wie Nadeln aussehen; sie schmelzen ähnlich wie die von Michaelis[1] dargestellte p-Dimethylamidophenylarsinsäure nicht, sondern zersetzen sich beim Erhitzen unter Schwärzung und Aufschäumen. Ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist verschieden. Während die p-Dimethylamido-m-bromphenylarsinsäure und die p-Dimethylamido-α- und -β-naphtylarsinsäuren im kalten Wasser schwer löslich sind und aus heissem Wasser oder verdünnter Essigsäure schön auskristallisieren, sind die andern Säuren in diesen Flüssigkeiten bedeutend leichter löslich; ebenso verhält sich ihre Löslichkeit in Alkohol. Alle Säuren sind leicht löslich in Benzol, Mineralsäuren und wässerigen Alkalien. Aus einem Gemisch von Alkohol und Petroleumäther kristallisieren sie schön aus. In wässerigen Alkalien lösen sie sich unter Salzbildung.

Sie zeigen alle Reaktionen der primären Arsinsäuren; sie bilden weisse, in Salpetersäure lösliche Silbersalze; bei der Einwirkung von Magnesia-

1) Michaelis, Ber. 41, 1514.

mischung oder Calciumchlorid auf ihre ammoniakalen Lösungen scheiden sie ihre charakteristische weisse Magnesium- und Calciumsalze in der Kälte nicht aus, wohl aber beim Erhitzen derselben.

Versuche, die $N(CH_3)_2$-Gruppe zur NH_2-Gruppe mittels Bromwasserstoffsäure oder konzentrierter Salzsäure zu entmethylieren, um zu den von Bertheim, Adler und Kahn dargestellten Arsanilsäuren zu gelangen, führten nicht zum Ziele, da der Arsensäurerest dabei abgespalten wurde. Ausserdem ist es mir nicht gelungen, den Phenolätherrest OCH_3 zum Phenolrest OH überzuführen. Auch hierbei trat Zersetzung ein.

Bei den ortho- und meta-Dimethyltoluidinarsinsäuren oxydiert Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 im zugeschmolzenen Rohre auf 150 ° erhitzt die CH_3-Gruppe zu Carboxyl nicht, sondern nitriert die Säuren. So wurden statt der gewünschten Dimethylamido-o- und -m- benzarsinsäuren die Dimethylamido-o- und -m-nitrotolylarsinsäuren erhalten:

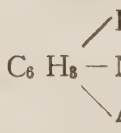
$$C_6H_2 \begin{cases} NO_2 & \\ CH_3 & (1) \quad (1) \\ N(CH_3)_2 & (2) \text{ u. } (3) \\ As\,O(OH)_2 & (5) \quad (6). \end{cases}$$

Diese Tatsache ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein der Amidogruppe zurückzuführen, durch die das Wasserstoffatom im Benzolkern reaktionsfähiger geworden ist.

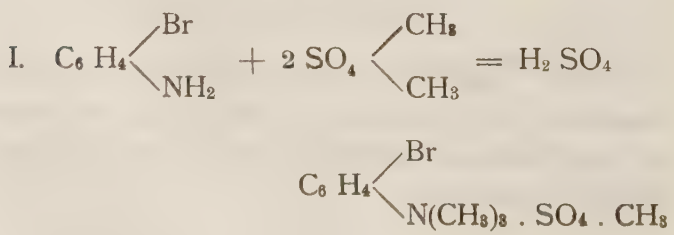
Experimenteller Teil.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf Dimethyl-m-bromanilin.

Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyd.



Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich mir das Dimethyl-m-bromanilin selbst dargestellt. Da nach den Angaben von Wuster und Scheibe[1] die Ausbeute sehr gering war, versuchte ich, diese Verbindung durch direktes Methylieren vom m-Bromanilin mit Dimethylsulfat zu erhalten. Hierbei spielten sich folgende Reaktionen ab:



1) Wuster und Scheibe, Bericht 12, 1816.

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{cases}Br\\ N(CH_3)_3 . SO_4 . CH_3\end{cases} + KJ =$$

$$C_6H_4\begin{cases}Br\\ N(CH_3)_3\,J\end{cases} + K . SO_4\,CH_3$$

$$\text{III.}\quad C_6H_4\begin{cases}Br\\ N(CH_3)_3\,J\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}Br\\ N(CH_3)_2\end{cases} + CH_3\,J.$$

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben von 2 Liter Inhalt wurden 100 g m-Bromanilin mit dem doppelten Gewicht Wasser übergossen und darauf unter Eiskühlung 1 Mol. Gew. Dimethylsulfat hinzugefügt. Nach vollständiger Lösung des m-Bromanilins wurde die Lösung mit konzentrierter Natronlauge vorsichtig neutralisiert. Nun wurde der Kolbeninhalt so lange abwechselnd mit 1 Mol. Gew. Dimethylsulfat und Natronlauge behandelt, bis letztere aus der sauer gewordenen Flüssigkeit nichts mehr ausfällte. Hierzu waren $3^1/_2$ Mol. Gew. frisch überdestillierten Dimethylsulfats erforderlich.

Die neutrale Flüssigkeit wurde mit Jodkalium gefällt. Das ausgeschiedene, quaternäre Salz getrocknet und im Vakuum zersetzt. Das so erhaltene Dimethyl-m-bromanilin wurde wiederholt rektifiziert; es schmilzt bei 11 ^{0} und siedet bei 255 ^{0}, ebenso wie das nach der Methode von Wuster dargestellte.

Das käuflich bezogene Arsenchlorür wurde ebenfalls vor dem Gebrauch rektifiziert.

In einem kleinen Becherglase werden 15 g Dimethyl-m-bromanilin und 30 g Arsenchlorür zusammengebracht. Sofort tritt eine starke Wärmeentwickelung ein. Die anfangs hellgrün gefärbte Flüssigkeit wird unter stetem Umrühren auf einem Wasserbade so lange erwärmt, bis dieselbe anfängt, sich dunkelbraun zu färben; dabei wird sie so dickflüssig, dass sie an dem zum Umrühren benutzten Glasstabe haften bleibt. Dazu waren 15 Minuten erforderlich. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:

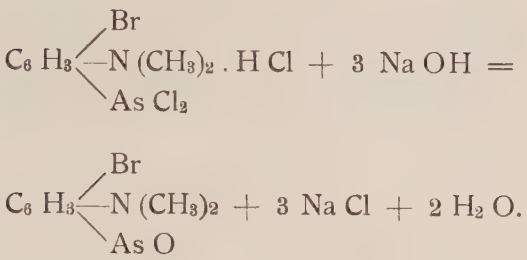
$$C_6H_4BrN(CH_3)_2 + AsCl_3 = C_6H_3(Br)(N(CH_3)_2 . HCl)(AsCl_2).$$

Das eine Wasserstoffatom, und zwar das in der Parastellung zur $N(CH_3)_2$-Gruppe befindliche, wird durch $AsCl_2$ ersetzt, und es entsteht so das chlorwasserstoffsaure Dimethylamido - m - bromanilinchlorarsin.

Das Reaktionsgemisch wird in ein Becherglas, welches etwa die zehnfache Menge Wasser enthält, gegossen, gut mit einem Glasstabe umgerührt, bis sich der grösste Teil desselben gelöst hat, und die Lösung von der arsenigen Säure abfiltriert.

Das Filtrat, das schwach gelb gefärbt ist und den charakteristischen Geruch nach Dimethyl-m-bromanilin hat, wird nun mit einem grossen Überschuss von konzentrierter Natronlauge versetzt, bis der zuerst reichlich ausgeschiedene weisse Niederschlag sich beinahe gelöst hat.

Hierbei geht folgende Reaktion vor sich:



Die alkalische Lösung von Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyd wird durch vorsichtiges Ausschütteln mit Äther vom unangegriffenen Dimethyl-m-bromanilin getrennt, wodurch die Flüssigkeit vollkommen klar und wasserhell wird.

Die Lösung wird unter Kühlung mit reiner konzentrierter Salzsäure schwach angesäuert, wobei zuerst ein weisser Niederschlag des Oxyds entsteht, der aber, wenn die Lösung sauer ist, verschwindet. Aus der ganz klaren hellgrünen Flüssigkeit wird das Oxyd durch einen grossen Überschuss von Sodalösung oder konzentriertem Ammoniak gefällt und setzt sich in dicken, weissen Flocken nach längerem Stehen am Boden des Gefässes nieder. Nach einigen Stunden hebt man die klare Flüssigkeit vorsichtig ab und dekantiert das Oxyd mehrmals mit kaltem Wasser, um es von dem Fällungsmittel vollkommen zu trennen. Das Oxyd wird nun auf einer Saugplatte abgesaugt.

Das so erhaltene Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyd ist jedoch noch nicht analysenrein. Zur Reinigung wird es in verdünnter Salzsäure gelöst

und mit konzentrierter Salzsäure als salzsaures Salz des Chlorarsins gefällt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, getrocknet und in Wasser gelöst; Ammoniak scheidet das Oxyd ganz rein aus. Dasselbe wird auf einer Saugplatte abgesaugt und über Schwefelsäure und Ätzkalk getrocknet. Es bildet ein feines weisses, amorphes Pulver, das bei 92° schmilzt; in verdünnter Salzsäure, in ätzendem Alkali, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, schwer in Wasser, kohlensaurem Alkali und Äther. Im trockenen Zustande greift es die Nasenschleimhäute heftig an.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. Elementaranalyse:

0,1932 g Substanz lieferten 0,2335 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

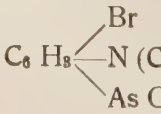
0,4086 g Substanz lieferten 0,2169 g $As_2Mg_2O_7$.

III. Brombestimmung:

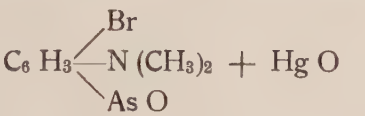
0,2412 g Substanz lieferten 0,1553 Ag Br.

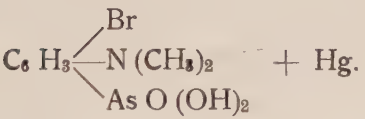
	Berechnet:	Gefunden:
I. C	= 33,10 %	32,96 %
I. H	= 3,1 „	3,04 „
II. As	= 25,86 „	25,63 „
III. Br	= 27,59 „	27,40 „

p-Dimethylamido-m-bromphenylarsinsäure.



Diese Verbindung kann man analog der von Michaelis und Bruder[1] erhaltenen p-Dimethylamidophenylarsinsäure darstellen, nämlich durch Behandeln des Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyds mit Wasser und rotem Quecksilberchlorid:





Die Säure bildet sich aber so nur in sehr geringer Menge. Bequem und fast mit quantitativer Ausbeute erhält man sie durch Oxydation des Oxyds mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali.

Zu diesem Zwecke übergiesst man 5 g des Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyds mit 100 g Wasser, fügt 20 ccm 15 prozentige Natronlauge hinzu und versetzt dann allmählich mit 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd. Unter heftigem Aufschäumen löst sich das Oxyd nach einiger Zeit vollständig. Sobald dies eingetreten ist, fällt man die Lösung mit verdünnter Essigsäure. Den flockigen Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn gut mit Wasser und löst ihn in heisser, verdünnter Essigsäure. Beim Erkalten scheidet sich die p-Dimethylamido-m-bromphenylarsinsäure in schönen weissen Nadeln aus.

---

1) Ann. d. Chem. 320, 295.

Die Säure ist schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, leichter in den heissen Flüssigkeiten löslich, noch leichter in heisser Essigsäure. In wässerigen Alkalien löst sie sich leicht unter Salzbildung; das Silbersalz ist in Salpetersäure löslich. Bei der Einwirkung von Magnesiamischung oder Calciumchlorid fallen ihre Magnesium- und Calciumsalze in der Kälte nicht aus, wohl aber beim Erhitzen. Ähnlich wie die p-Dimethylamidophenylarsinsäure schmilzt diese Säure beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Schwärzung und Aufschäumen bei 235 °.

Zur Analyse wurde die Säure nochmals aus heissem Wasser umkristallisiert, da sie leicht Spuren von Essigsäure zurückhält.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. Elementaranalyse:

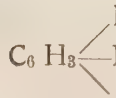
0,1824 g Substanz lieferten 0,1976 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.

II. Brombestimmung:

0,3216 g Substanz lieferten 0,1857 g Ag Br.

Berechnet:		Gefunden:
I. C =	29,62 %	29,54 %
H =	3,39 „	3,49 „
II. Br =	24,69 „	24,57 „

Chlorwasserstoffsaures Dimethylamido-m-bromphenylchlorarsin.

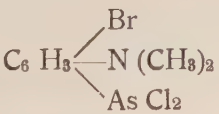


. H Cl.

Wie bereits erwähnt, ist das Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyd in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich. Ist die Lösung genügend konzentriert, so scheidet sich beim Versetzen derselben mit konzentrierter Salzsäure das chlorwasserstoffsaure Dimethylamido-m-bromphenylchlorarsin als ein dicker, weisser Kristallbrei aus, der in kurzer Zeit so fest wird, dass man das ganze Gefäss vollkommen umstürzen kann. Besonders schnell entsteht er durch Reiben des Bodens mit einem Glasstabe und bildet feine spitze Nadeln. Die Kristalle werden auf einer Saugplatte von der anhaftenden Salzsäure befreit und auf einem Tonteller an der Luft getrocknet.

Zur Reinigung werden die Kristalle in wenig Alkohol gelöst; konzentrierte Salzsäure scheidet nach einiger Zeit das Salz in schönen, weissen Nädelchen aus, die bei 115° schmelzen.

An der Luft und noch schneller im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium verliert das Chlorid allmählich Salzsäure, so dass das freie Chlorid



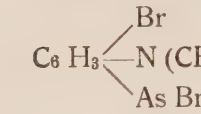
zu entstehen scheint. Indessen zeigte es sich beim längeren Stehen im Exsiccator, dass diese Verbindung noch mehr Chlor verlor, als das freie Chlorid haben musste. Ich fand z. B. nach 8 tägigem Stehen im Exsiccator 18,6% Chlor, während das freie Chlorid 20,4% Chlor haben muss. Nach 10 tägigem Stehen fing die Substanz an sich zu zerfliessen.

Chlorbestimmung:

0,3436 g Substanz lieferten 0,3848 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 27,9 %	27,6 %

Bromwasserstoffsaures Dimethylamido-m-bromphenylbromarsin.



Diese Verbindung wird erhalten, indem man das Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyd in konzentrierter Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung auflöst. Beim Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich das bromwasserstoffsaure Salz als dicker, weisser Kristallbrei aus. Die Kristalle werden auf einer Saugplatte abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Im Vakuumexsiccator verliert diese Verbindung, ähnlich wie das chlorwasserstoffsaure Salz, Bromwasserstoff.

Recht schöne Kristalle erhält man, indem man in die konzentrierte alkoholische Lösung des Oxyds konzentrierte Bromwasserstoffsäure giesst und den Alkohol langsam verdunsten lässt.

Das bromwasserstoffsaure Salz bildet feine farblose Täfelchen, die bei 145° schmelzen; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

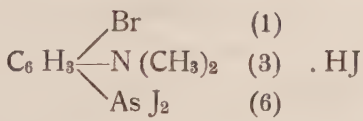
Brombestimmung:

0,3826 g Substanz in Alkohol gelöst gaben mit $AgNO_3$ gefällt 0,4179 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 46,6 %.	46,48 %.

Es kommt hierbei nur das Brom in der Seitenkette in Betracht.

Jodwasserstoffsaures Dimethylamido-m-bromphenyljodarsin.



Versetzt man die wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Dimethylamido-m-bromphenylchlorarsin mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung, so fällt das jodwasserstoffsaure Salz in dicken, hellgelben Flocken aus. Diese werden abfiltriert, auf einer Tonplatte an der Luft getrocknet und in absolutem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von wasserfreiem Äther fällt das jodwasserstoffsaure Salz in schönen hellgelben Nadeln aus, die bei 132° unter Zersetzung schmelzen; es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. Beim längerem Stehen an der Luft wird es tiefrot und scheidet freies Jod ab.

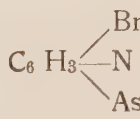
Auch durch Auflösen des Oxyds in Jodwasserstoffsäure kann man das Salz bekommen, jedoch nicht in so reinem Zustande, wie nach der ebenbeschriebenen Weise.

Jodbestimmung:

0,3542 g Substanz lieferten 0,3788 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 58,05 %.	57,78 %.

Dimethylamido-m-bromphenylarsensulfür.



Leitet man in die alkoholische Lösung des Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyds Schwefelwasserstoffgas ein, so fällt das Sulfid nach einiger Zeit als feinkörniger, weisslichgelber Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und auf einer Tonplatte getrocknet.

Zur Reinigung wird das trockene Pulver in Benzol gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt; es bildet dann ein hellgelbes, kristallinisches Pulver, das bei 198° schmilzt.

Das Dimethylamido-m-bromphenylarsensulfür ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und kalter verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser, Alkalien und Alkohol.

In kalter verdünnter Salzsäure ist es unzersetzt löslich, beim Erhitzen dieser Lösung erfolgt jedoch Zersetzung, indem unter Schwefelwasserstoffentwickelung das salzsaure Salz entsteht.

Schwefelbestimmung:

0,4468 g Substanz gaben 0,3436 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,45 %.	10,56 %.

Tetramethyldiamidoarseno-m-brombenzol.

$(CH_3)_2 N . Br C_6 H_3 As = As C_6 H_3 Br N (CH_3)_2$.

Diese Verbindung wird am besten dargestellt, indem man in die alkoholische Lösung des Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyds nach und nach und unter schwachem Erwärmen 3 –4 % Natriumamalgam einbringt, und zwar in grossem Überschuss. Dabei scheidet sich die Arsenoverbindung in hellgelben Flocken aus. Die Reaktion ist folgende:

$$2\ C_6 H_3 \begin{cases} Br \\ N(CH_3)_2 \\ As\ O \end{cases} + 2\ H_2 = 2\ H_2 O$$

$$+ (CH_3)_2 N . Br C_6 H_3 As - As C_6 H_3 Br N (CH_3)_2.$$

Der nach 12 Stunden ausgeschiedene Niederschlag wird mit viel Wasser behandelt, um ihn völlig von den löslichen Natriumverbindungen zu befreien, dann filtriert, gewaschen und getrocknet.

Zur Reinigung wird der Niederschlag in Chloroform gelöst. Absoluter Alkohol scheidet die Arsenoverbindung als gelbes, körnig kristallinisches Pulver aus, das bei 235 ° schmilzt.

Das Tetramethyldiamidoarsenobenzol ist leicht löslich in Salzsäure und Chloroform, dagegen schwer in Alkohol, Wasser und Äther. Ammoniak scheidet es aus seiner salzsauren Lösung wieder aus. Durch heisses Wasser wird es sofort verändert.

Mit konzentrierter Salzsäure in zugeschmolzenem Rohr auf 150 ° erhitzt, wurde diese Verbindung unter Abscheidung von metallischem Arsen vollkommen

zersetzt; es konnte Dimethyl-m-bromanilin, Arsenchlorür und metallisches Arsen nachgewiesen werden.

Arsenbestimmung:

0,3537 g Substanz gaben 0,1992 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnet:	Gefunden:
As = 27,37 %	27,19 %.

Löst man das Tetramethyldiamidoarseno-m-brombenzol bis zur Sättigung in konzentrierter Salzsäure und lässt dann über Schwefelsäure neben Kalk im Exsikkator durch Absaugen der Luft die Salzsäure langsam verdunsten, so hinterbleibt das salzsaure Salz als rote, kristallinische Masse zurück, die sich an der Luft leicht verändert.

Es konnte daher keine Analyse davon gemacht werden.

Einwirkung von Arsenchlorür auf Dimethyl-o-bromanilin.

Diese in der Literatur noch nicht angeführte Verbindung stellte ich mir ähnlich wie das Dimethyl-m-bromanilin dar, nämlich durch direktes Methylieren des o-Bromanilins mittels Dimethylsulfat.

Da die ortho-Verbindung im Gegensatz zu der meta-Verbindung keine Neigung zur Bildung von quaternären Salzen besitzt, genügten 2 Mol. Gew. frisch destillierten Dimethylsulfats vollkommen, um das o-Bromanilin in das tertiäre Amin überzuführen. Aus der schwefelsauren Lösung wurde letzteres nach

Fischers[1] Trennungsmethode mittels Ferrocyankalium als saures ferrocyanwasserstoffsaures Salz des Dimethyl-o-bromanilins gefällt:

$$C_6 H_4 Br N(CH_3)_2 . H_4 Fe (CN)_6$$

Der kristallinische Niederschlag wurde abgepresst, mit Wasser aufgenommen und mit Natronlauge versetzt; dabei scheidet sich das Dimethyl-o-bromanilin als Öl aus. Durch vorsichtiges Ausschütteln mit Äther wird es getrennt, der Äther abdestilliert und das zurückgebliebene Öl wiederholt rektifiziert.

I. Elementaranalyse:

0,1879 g Substanz lieferten 0,3293 g CO_2 und 0,0787 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:

0,2134 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei einer Temperatur von 14° und einem Druck von 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 48,00 %	47, 8 %
H = 5,00 „	5,12 „
N = 7,00 „	6,95 „

Zur Darstellung des Dimethylamido-o-bromphenylarsenoxyds wurde ebenso verfahren, wie bei der entsprechenden m-Verbindung. Es wurden 15 g Dimethyl-o-bromanilin mit 30 g Arsentrichlorid zusammengebracht; dabei tritt wohl eine Reaktion ein, indem sich die beiden Flüssigkeiten sehr stark erwärmen und dunkelbraun färben; giesst man aber das Gemisch nachher ins Wasser, so scheidet sich

[1] Ann. d. Chem. 190, 184.

alles Arsen als arsenige Säure aus; beim weiteren Behandeln mit Natronlauge kann man das Dimethyl-o-bromanilin unangegriffen zurückgewinnen.

Versuche mit verschieden angewandten Mengenverhältnissen und verschieden langer Dauer des Erhitzens auf dem Wasserbade führten auch nicht zum Ziele.

Den Grund des Misslingens der Versuche ergibt ein Vergleich zwischen den Charaktereigenschaften des Dimethyl-o-bromanilins und der entsprechenden m-Verbindung.

Schon F. Beilstein und Ap. Karbutow[1] haben gefunden, dass durch die Einführung des Halogens in den Kern des Anilins der basische Charakter des letzteren abgeschwächt wird und zwar um so mehr je näher das Halogen der Amidogruppe steht. Entsprechend diesen schwächer basischen Charakter sind auch die Salze desselben unbeständig.

So sind die Salze der p-Halogenaniline sogar beim Kochen mit Wasser noch sehr beständig, die der m-Reihe werden beim Kochen mit Wasser nur teilweise zersetzt, während die Salze der o-Reihe schon durch heisses Wasser vollständig zersetzt werden.

Ähnlich müssen sich auch die dimethylierten Halogenaniline verhalten.

Ich kam nun zu der Vermutung, dass bei der Einwirkung des Arsentrichlorids auf aromatische tertiäre Amine die Basizität derselben eine grosse

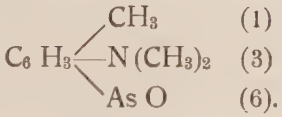
1) Ann. d. Chem. 176, 37

Rolle spiele, und dass durch diese die Reaktionsfähigkeit derselben bedingt sein müsse.

Weitere Versuche zeigten auch tatsächlich, dass dies der Fall ist, was ich bei der Beschreibung der Einwirkung von Arsentrichlorid auf o-Dimethylamidophenol und o-Dimethylamidobenzoesaures-Äthyl beweisen werde.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf Dimethyl-m-toluidin.

Dimethylamido-m-tolylarsenoxyd.



Diese Verbindung bildet sich ganz analog dem Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyd. Die beste Ausbeute wird erzielt, wenn man 15 g Dimethyl-m-toluidin mit 30 g Arsentrichlorid nur 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt.

Das Oxyd bildet ein weisses, amorphes Pulver, das leicht an der Luft zu einer klebrigen Masse zerfliesst. Es schmilzt bei 80°. Sonst zeigt es ähnliche Eigenschaften wie das vorherbeschriebene Dimethylamido-m-bromphenylarsenoxyd.

I. Elementaranalyse:

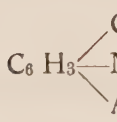
0,1786 g Substanz lieferten 0,3122 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

0,3706 g Substanz lieferten 0,2539 g $As_2 Mg_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,96 %	47,67 %
H = 5,34 „	5,44 „
As = 33,35 „	33,08 „

Dimethylamido-m-tolylarsinsäure.



(1)
(3)
(6).

Die Säure wurde ähnlich wie die p-Dimethylamidophenylarsinsäure durch Oxydation des Oxyds mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali erhalten. Da aber diese Verbindung in verdünnter Essigsäure leicht löslich ist und daher aus dieser nicht ausgeschieden werden kann, wurde die alkalische Lösung nach der Oxydation mit verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade langsam zur Trockene eingedampft. Der trockene Rückstand wurde nun mit absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Ist die Lösung genügend konzentriert, so scheidet sich die Säure in schönen, glänzenden und durchsichtigen Nadeln aus. Auch diese Säure schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern zerzetzt sich bei 225 ° unter Schwärzung und Aufschäumen.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Mineralsäuren, schwer dagegen in Petroleumäther. Schön rein kann sie aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Petroleumäther erhalten werden. Im Übrigem zeigt sie alle Eigenschaften der primären Arsinsäuren.

I. Elementaranalyse:

0,1994 g Substanz lieferten 0,3008 g CO_2 und 0,1944 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

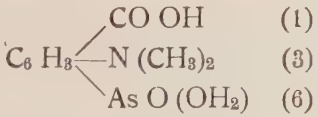
0,3986 g Substanz lieferten 0,2379 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,69 %	41,96 %
H = 5,40 „	5,67 „
As = 28,96 „	28,83 „

Einwirkung von Salpetersäure auf die Dimethylamido-m-tolylarsinsäure.

Michaelis[1] gelang es, die p-Tolylarsinsäure mittels Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 zur p-Benzarsinsäure zu oxydieren.

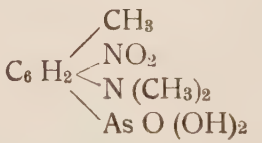
Ich versuchte nun die Dimethylamido-m-tolylarsinsäure auf analoge Weise in die Dimethylamido-m-benzarsinsäure



überzuführen.

1) Ann. d. Chem. 320, 303.

Zu diesem Zweck wurden 3 g der Säure mit 40 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 im Einschmelzrohre 12 Stunden auf 150 ° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine klare Flüssigkeit, wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen. Nach dem Erkalten der wässerigen Lösung schieden sich aus dieser gelbe Nadeln aus. Die Untersuchung und Analyse dieser Kristalle zeigte jedoch, dass die Salpetersäure hierbei nicht oxydierend, sondern nitrierend eingewirkt hatte, es wurde nämlich nicht die gewünschte Dimethylamido-m-benzarsinsäure erhalten, sondern die Dimethylamidonitro-m-tolylarsinsäure



Diese Säure ist im Wasser bedeutend schwerer löslich, wie die Dimethylamido-m-tolylarsinsäure. Beim Erhitzen im Reagenzglase durch direkte Flamme verpufft sie. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, gar nicht in Äther und Ligroin.

Stickstoffbestimmung:

0,?424 g Substanz lieferten 18,6 ccm Stickstoff bei 14 ° und 764 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,21 %.	9,17 %.

So leicht sich das chlorwasserstoffsaure Dimethylamido-m-bromphenylchlorarsin darstellen lässt, so schwer ist es das chlorwasserstoffsaure Dimethylamido-m-tolylchlorarsin zu erhalten. Trotz der Konzentration der salzsauren Lösung des Dimethylamido-m-tolylarsenoxyds und trotz längeren Reibens des Bodens des Gefässes mit einem Glasstabe, konnte das Salz nicht isoliert werden; erst nach tagelangem Stehen und langsamen Verdunsten der Salzsäure fiel das chlorwasserstoffsaure Dimethylamido-m-tolylchlorarsin in farblosen Nadeln aus, die im Gegensatz zu der analogen Bromphenyl-Verbindung sehr schnell an der Luft zerfliessen, daher konnte davon keine Analyse ausgeführt werden.

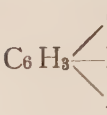
Das salzsaure Salz ist in konzentrierter Salzsäure viel leichter löslich als die entsprechende m-Bromphenyl-Verbindung; es schmilzt bei 112°.

Auch das bromwasserstoffsaure Dimethylamido-m-tolylbromarsin ist aus der konzentrierten, gesättigten Lösung des Oxyds in Bromwasserstoffsäure sehr schwer zu erhalten; erst nach einigen Tagen schieden sich farblose Kristalle aus, die aber schon beim Trocknen auf der Tonplatte zerflossen und sich dunkel färbten.

Versetzt man die wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung, so scheidet sich das jodwasserstoffsaure Dimethylamido-μ-tolyljodarsin als klebrige, gelbe Masse aus, die in absolutem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt wird. Das

Salz bildet gelbe Nadeln, die aber an der Luft sehr leicht sich tief rot färben und zerfliessen; es konnte auch davon keine Analyse gemacht werden.

Dimethylamido-m-tolylarsensulfür.



Schwefelwasserstoffgas scheidet aus einer alkoholischen Lösung des Oxyds das Sulfid als gelbes Pulver aus. Zur Reinigung wird dasselbe getrocknet und in heissem Benzol gelöst. Beim Erkalten fällt es als hellgelbes kristallinisches Pulver aus, das bei 168 ° schmilzt.

Das Sulfür ist unlöslich in Alkalien und Wasser, etwas löslich in Alkohol und kaltem Benzol, sehr leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure; durch heisse Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung in das Chlorid übergeführt.

Schwefelbestimmung:

0,4319 g Substanz lieferten 0,4215 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,29 %.	13,40 %.

m-Tetramethyldiamido-arseno-toluol.

$(CH_3)_2 N\ (3) . C_6 H_3 . CH_3\ (1) . As\ (6)$

$(CH_3)_2 N\ (3) . C_6 H_3 CH_3\ (1) . As\ (6)$

Diese Verbindung, die analog dem Tetramethyldiamido-m-brombenzol mittels Reduktion des Oxydes mit 4 prozentigem Natriumamalgam erhalten wurde, bildet ein gelbes kristallinisches Pulver, das bei 155 ° schmilzt; sie ist leicht löslich in Chloroform und Salzsäure, schwer in Wasser, Alkohol und Äther. Beim Erhitzen wird sie in festem Zustande, wie in Lösung zum Dimethylamido-m-tolylarsenoxyd oxydiert.

In Salzsäure bis zur Sättigung gelöst, scheidet sie rote Kristalle des salzsauren Salzes aus, die sehr hygroskopisch sind und sich an der Luft leicht verändern.

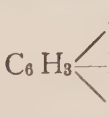
Arsenbestimmung:

0,3797 g Substanz lieferten 0,2806 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnet:	Gefunden:
As = 35,89 %.	35,68 %.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf Dimethyl-o-toluidin.

Dimethylamido-o-tolylarsenoxyd.

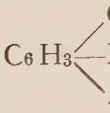


(1)
(2)
(5).

Diese schon von Bruder[1] nach der Methode von Michaelis und Rabinerson dargestellte Verbindung bildet ein weisses Pulver, das in Salzsäure, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser und Äther schwer löslich ist. Schmelzpunkt 55 °.

1) Annal. 320, 318.

Dimethylamido-o-tolylarsinsäure.



Auch diese Säure hat Bruder durch Oxydation von Oxyd mittels Quecksilberoxyd erhalten, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Mit sehr guter Ausbeute wird sie durch Oxydation des Oxyds mittels Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali gewonnen.

Dabei wurde ähnlich verfahren, wie bei der Darstellung der Dimethylamido-m-tolylarsinsäure. Da die Säure leicht in verdünnter Essigsäure löslich ist und mittels dieser aus der alkalischen Lösung nicht isoliert werden kann, wurde letztere mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung eingeengt. Auf Zusatz von Petroleumäther scheidet sie sich in nadelförmigen Blättchen aus. Zur Reinigung werden diese in wenig heissem Wasser gelöst; in der Kälte kristallisiert die Säure analysenrein aus.

Die Dimethylamido-o-tolylarsinsäure zeigt alle Eigenschaften der von mir beschriebenen Arsinsäuren; so schmilzt sie beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Schwärzung und Aufschäumen bei 179 °. In wässerigen Alkalien löst sie sich unter Salzbildung. Magnesiamischung und Calciumchlorid fällen ihre Magnesium- und Calciumsalze nur beim Erhitzen.

Sie ist in Wasser, Alkohol leicht löslich, schwer dagegen in Äther und Petroleumäther.

I. Elementaranalyse:

0,1876 g Substanz lieferten 0,2722 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.

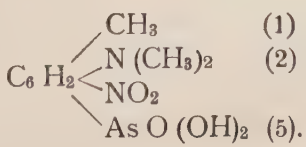
II. Arsenbestimmung:

0,3694 g Substanz lieferten 0,2202 g $As_2O_7M_2$

	Berechnet:	Gefunden:
I. C	= 41,69 %	41,58 %
H	= 5,4 „	5,49 „
II. As	= 28,96 „	28,78 „

Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 auf die p-Dimethylamido-o-tolylarsinsäure.

Der Versuch, die p-Dimethylamido-o-tolylarsensäure durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,2 im Einschmelzrohre 12 Stunden auf 150° zur p-Dimethylamido-o-Benzarsinsäure zu oxydieren, führte auch nicht zum Ziele, da die Salpetersäure hierbei ähnlich wie bei der entsprechenden m-Verbindung nicht oxydierend, sondern nitrierend einwirkte. Ich bekam auf diese Weise die Dimethylamido-nitro-o-tolylarsinsäure:



Diese Verbindung ist in Wasser viel schwerer löslich wie die Dimethylamido-o-tolylarsinsäure und kann aus heissem Wasser leicht auskristallisiert werden; sie löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, gar nicht in Äther und Ligroin. Beim Erhitzen im Reagenzglase über direkter Flamme verpufft sie. Sie zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufschäumen bei 208 °.

I. Arsenbestimmung:

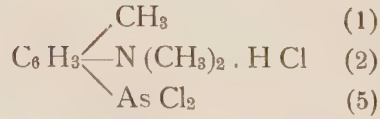
0,4397 g Substanz lieferten 0,2222 g $As_2 O_7 Mg_2$.

II. Stickstoffbestimmung:

0,2136 g Substanz gaben bei 16 ° und 764 mm Druck 16,4 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
I. As = 24,67 %	24,4 %
II. N = 9,21 „	9,12 „

Chlorwasserstoffsaures Dimethylamido-o-tolylchlorarsin. [1]



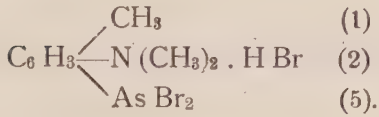
(1) (2) (5).

Dieses im Vergleich zu der entsprechenden m-Verbindung sehr leicht darzustellende Salz bildet schöne weisse Nadeln, die bei 145 ° schmelzen. Es ist an der Luft viel beständiger wie das Salz der

1) Vergl. V. Bruder, Inaug.-Dissert., Rostock 1896.

m-Reihe. An der Luft gibt es sehr langsam Salzsäure ab. Sonst zeigt es alle Eigenschaften eines salzsauren Chlorarsins.

Bromwasserstoffsaures Dimethylamido-o-tolylbromarsin.

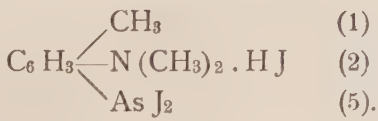


(1) (2) (5).

Auch dieses Salz erhält man sehr leicht; ist nämlich die bromwasserstoffsaure Lösung des Oxyds genügend konzentriert, so erstarrt sie bald zu einem festen Kristallbrei des bromwasserstoffsauren Salzes.

Es kristallisiert in kleinen weissen, rhomboidrischen Tafeln, die bei 168 ° schmelzen. Im Gegensatz zu dem entsprechenden meta-Salz ist es an der Luft bei weitem beständiger.

Jodwasserstoffsaures Dimethylamido-o-tolyljodarsin.



(1) (2) (5).

Diese Verbindung erhält man in schönen hellgelben Tafeln, wenn man den mit konzentrierter Jodkaliumlösung gefällten Niederschlag in absolutem Alkohol löst und die Lösung mit Äther versetzt. Das so ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Salz ist vollständig rein und sehr beständig.

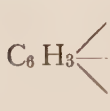
Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther.

Jodbestimmung:

0,4032 g Substanz lieferten 0,4799 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 64,44 %.	64,31 %.

Dimethylamido-o-tolylarsensulfür.



Löst man den durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedenen gelblichweissen Niederschlag des Sulfids in heissem Benzol auf, so fällt dasselbe in der Kälte als weisse Nadeln aus.

Zur völligen Reinigung von dem hartnäckig anhaftenden Schwefel werden die Kristalle wiederholt aus Benzol umkrystallisiert.

Schwefelbestimmung:

0,4532 g Substanz lieferten 0,4317 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,29 %	13,08 %.

o-Tetramethylamidoarsenotoluol.

$(CH_3)_2 N (2) . CH_3 (1) . C_6 H_3 . As (5)$

$(CH_3)_2 N (2) . CH_3 (1) . C_6 H_3 . As (5)$

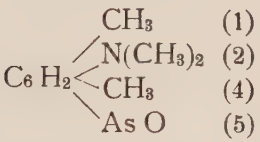
bildet ein gelbes Pulver, das bei 75° schmilzt, und

zeigt alle Eigenschaften der bereits erwähnten Arsenoverbindungen.

Das salzsaure Salz, eine rote kristallinische Masse, ist sehr hygroskopisch und verändert sich demnach sehr leicht an der Luft.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf Dimethyl-p-xylidin.

Dimethylamido-p-xylylarsenoxyd.



Diese Verbindung erhält man in guter Ausbeute (60 %), wenn man 15 g Dimethyl-p-xylidin mit 30 g Arsentrichlorid 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt.

Es bildet ein weisses, amorphes Pulver, das bei 95° schmilzt und in verdünnter Salzsäure, Alkohol und Chloroform leicht, dagegen in Wasser und Äther schwer löslich ist.

I. Elementaranalyse:

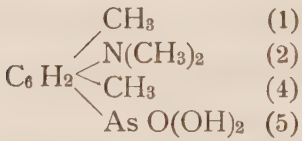
0,1935 g Substanz lieferten 0,3552 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

0,3489 g Substanz lieferten 0,2252 g $As_2 Mg_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
I. C = 50,21 %	50,06 %
H = 5,85 „	6,04 „
II. As = 31,38 „	31,16 „

p-Dimethylamido-p-xylylarsinsäure.



Die Säure ist leicht löslich in verdünnter Essigsäure und konnte auch aus dieser nicht isoliert werden. Deswegen wurde nach der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd die alkalische Lösung schwach salzsauer gemacht, langsam zur Trockene auf dem Wasserbade eingedampft und der trokene Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen ; die alkoholische Lösung wurde nun mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt und auf dem Wasserbade langsam eingeengt. Bei genügender Konzentration scheidet sich die Säure in schönen, weissen, nadelförmigen Blättchen aus. Zur Reinigung werden diese in wenig heissem Wasser gelöst. In der Kälte kristallisiert die Säure vollkommen rein aus.

Die p-Dimethylamido-p-xylylarsinsäure zeigt auch alle Eigenschaften ihrer Homologen. So schmilzt sie beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Schwärzung und Aufschäumen bei 216 °. Sie löst sich leicht in wässerigen Alkalien unter Salzbildung,

bildet ein in Salpetersäure lösliches Silbersalz, durch Magnesiamischung oder Calciumchlorid fallen ihre Magnesium- und Calciumsalze nur beim Erhitzen aus.

Ausser in verdünnter Essigsäure und Wasser löst sie sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Äther.

I. Elementaranalyse:

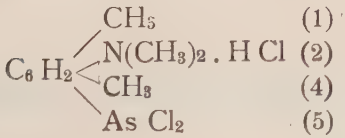
0,1882 g Substanz lieferten 0,3012 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

0,3273 g Substanz lieferten 0,1843 g $As_2Mg_2O_7$.

Berechnet:		Gefunden:
I. C =	43,95 %	43,64 %
H =	5,86 „	6,02 „
II. As =	27,47 „	27,18 „

Chlorwasserstoffsaures Dimethylamido - p - xylylchlorarsin.



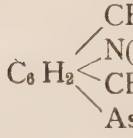
fällt aus der konzentrierten salzsauren Lösung des Oxyds auf Zusatz von konz. Salzsäure sofort als kleine feine Nädelchen aus; es schmilzt bei 158 ° und kann lange Zeit an der Luft stehen, ohne sich zu verändern. Sonst zeigt es alle Eigenschaften der von mir beschriebenen salzsauren Chlorarsine.

Chlorbestimmung:

0,3818 g Substanz lieferten 0,4930 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 32,20 %	31,92 %.

Bromwasserstoffsaures Dimethylamido - p - xylylbromarsin.



kristallisiert auch sofort aus der konzentrierten bromwasserstoffsauren Lösung des Oxyds in rhomboëdrischen Täfelchen aus, die bei 160° schmelzen. Es kann gleichfalls längere Zeit an der Luft stehen; ohne sich zu verändern.

Brombestimmung:

0,4014 g Substanz lieferten 0,4863 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 51,72 %	51,56 %

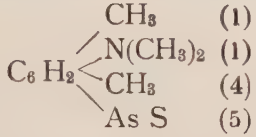
Konzentrierte Jodkaliumlösung scheidet aus der wässerigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes das

jodwasserstoffsaure Dimethylamido-p-xylyljodarsin

in dicken, gelben Flocken aus, die an der Luft zerfliessen. In absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther gefällt, erhält man das jodwasserstoffsaure Salz nicht kristallinisch, sondern in dicken

Flocken, die, abfiltriert und getrocknet, sich an der Luft sehr bald verändern; deshalb konnte keine Analyse davon gemacht werden.

Dimethylamido-p-xylylarsensulfür.



Diese Verbindung kristallisiert sehr schön in hellgelben Nadeln aus, wenn man den trockenen Schwefelwasserstoff-Niederschlag in heissem Benzol löst und langsam verdunsten lässt.

Schmelzpunkt 162 °. Sonst zeigt das Sulfid alle Eigenschaften der homologen Verbindungen.

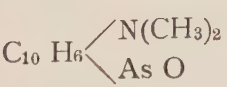
Schwefelbestimmung:

0,4528 g Substanz gaben 0,4155 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,57 %	12,69 %

Einwirkung von Arsentrichlorid auf Dimethylamido-α-naphtylamin.

Dimethylamido-α-naphtylaminarsenoxyd.



Das Oxyd wird in guter Ausbeute erhalten, wenn man 15 g α-Dimethylamidonaphtalin mit 30 g

Arsentrichlorid 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt.

Es bildet ein weisses amorphes Pulver, das bei 125 ° schmilzt; in verdünnter Salzsäure, in ätzendem Alkali, in Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, schwer dagegen in Wasser, kohlensaurem Alkali und Äther.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. Elementaranalyse:

0,1839 g Substanz lieferten 0,3702 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

0,4372 g Substanz lieferten 0,2588 g $As_2 Mg_2 O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
I.	C = 55,17 %	54,9 %
	H = 4,59 „	4,68 „
II.	As = 28,73 „	28,58 „ .

p-Dimethylamido-α-naphtylarsinsäure.

$$C_{10} H_6 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ As\,O\,(OH)_2 \end{cases}$$

Die Säure ist in kalter, verdünnter Essigsäure schwer löslich und konnte daher durch diese leicht und fast in quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Zur Reinigung wurde sie aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie ist schwer löslich im kalten Wasser, Essigsäure und Alkohol, leichter in den heissen Flüssigkeiten. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern zersetzt sich unter Schwärzung und

Aufschäumen bei 192 °. Im Übrigen ist sie der p-Dimethylamidophenylarsinsäure sehr ähnlich.

Arsenbestimmung:

0,3798 g Substanz lieferten 0,1992 g $As_2 Mg_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
As = 25,42 %	25,33 %.

Das salzsaure Dimethylamido-α-naptylchlorarsin

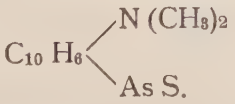
kristallisiert nach längerem Stehen der konz. salzsauren Lösung des Oxyds in kleinen Nädelchen aus, die aber beim Trocknen an der Luft sehr bald zerfliessen.

Ähnlich verhält sich auch das

Bromwasserstoffsaure Dimethylamido-α-naphtylbromarsin;

es bildet weisse Täfelchen, die beim Trocknen schnell braun werden und gleichfalls zerfliessen, daher konnten von beiden Verbindungen Analysen nicht gemacht werden.

Dimethylamido-α-naphtylarsensulfür.



Schwefelwasserstoffgas fällt das Sulfid aus der alkoholischen Lösung des Oxyds als gelbes Pulver.

Zur vollkommenen Reinigung wird es wiederholt in Benzol gelöst und mit absolutem Alkohol ausgeschieden.

Es bildet ein gelbes kristallinisches Pulver, das bei 148° schmilzt und leicht in Chloroform, Benzol und verdünnter Salzsäure, schwer in Alkohol und Äther löslich ist.

Schwefelbestimmung:

0,4312 g Substanz lieferten 0,3693 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,57 %.	11,76 %.

Tetramethylarseno-α-naphtylamin.

$(CH_3)N . C_{10}H_6As : AsC_{10}H_6N(CH_3)_2$.

Natriumamalgam reduziert auch das Dimethylamido-α-naphtylarsenoxyd zu der Arsenoverbindung. Diese bildet ein gelbes kristallinisches Pulver, das bei 148° schmilzt und in verdünnter Salzsäure, Chloroform und Benzol leicht löslich ist, dagegen schwer in Wasser und Alkohol.

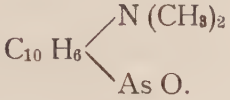
Arsenbestimmung:

0,3614 g Substanz lieferten 0,2282 g $As_2Mg_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
As = 30,61 %.	30,48 %.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf β-Dimethylnaphtylamin.

p-Dimethylamido-α-naphtylarsenoxyd.



Die Verbindung wird am besten erhalten, wenn man 10 g β-Dimethylnaphtylamin mit 20 g Arsentrichlorid nur 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Sie bildet ein weisses Pulver, das bei 128° schmilzt und beim längeren Stehen an der Luft sich bräunt. Es ist löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Wasser.

I. Elementaranalyse:

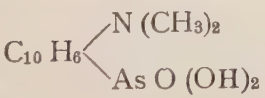
0,1956 g Substanz lieferten 0,3942 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

0,3978 g Substanz lieferten 0,2350 g $As_2Mg_2O_7$.

Berechnet:		Gefunden:
I. C	= 55,17 %	54,96 %
H	= 4,59 „	4,75 „
II. As	= 28,73 „	28,58 „

p-Dimethylamido-β-naphtylarsinsäure.



ist in kalter, verdünnter Essigsäure schwer löslich und kann auch mittels dieser in fast quantitativer

Ausbeute isoliert werden. Sie bildet schöne gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern sich bei 309° unter Schwärzung und Aufschäumen zersetzten.

Vollkommen rein wird sie durch Umkristallisieren aus heissem, verdünnten Alkohol erhalten. Im Übrigen verhält sie sich ihren Homologen sehr ähnlich.

I. Elementaranalyse:

0,1884 g Substanz lieferten 0,3193 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

0,4078 g Substanz lieferten 0,2076 g $As_2Mg_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
I. C = 48,81 %	48,56 %
H = 4,74 „	4,85 „
II. As = 25,42 „	25,21 „

Das Chlorwasserstoffsaure Dimethylamido-β-naphtylchlorarsin

scheidet sich erst nach langem Stehen und langsamem Verdunsten der konzentrierten salzsauren Lösung des Oxyds in kleinen Nädelchen aus, die bei 158° schmelzen. Es verändert sich ziemlich schnell an der Luft, indem es sich bräunt und verharzt, daher konnte davon keine Analyse angeführt werden.

Das **Bromwasserstoffsaure Dimethylamido-β-naphtylbromarsin**

kristallisiert sehr langsam aus der konzentrierten bromwasserstoffsauren Lösung des Oxyds in hellgelben Blättchen, die sich an der Luft leicht verändern. Schmelzpunkt 168 °.

Auch dieser Körper konnte nicht analysiert werden.

Versuche die p-Dimethylamidoarylarsinsäuren zu den p-Amidoarylarsinsäuren überzuführen.

Nicht uninteressant war es festzustellen, ob man nicht durch Entalkylierung der von mir dargestellten p-Dimethylamidoarylarsinsäuren zu den von Adler und Bertheim erhaltenen p-Amidoarylarsinsäuren gelangen kann.

Zu diesem Zwecke wurden je 3 g der Säuren mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig, ferner mit konzentrierter Salzsäure auf verschiedene Temperaturen mit einander erhitzt.

Es zeigte sich hierbei, dass Eisessig-Bromwasserstoffsäure die Arsinsäuren schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzte, während konzentrierte Salzsäure auf diese beim Erhitzen auf dem Wasserbade gar nicht einwirkte; erst beim Erhitzen dieser Säuren im eingeschmolzenen Rohre auf höhere Temperaturen konnte man eine Einwirkung der

Salzsäure auf die Arsinsäuren feststellen, aber in der Weise, dass bei letzteren eine Zersetzung stattfand. Es konnte nämlich im Reaktionsgemisch ausgeschiedene arsenige Säure nachgewiesen werden, nachdem man letzteres in Wasser gegossen hatte.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf o-Dimethylamidophenol.

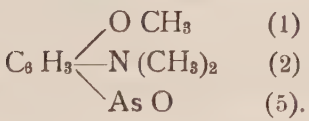
Schon in dem Kapitel über die Einwirkung des Arsentrichlorids auf Dimethyl-o-bromanilin habe ich die Vermutung ausgesprochen, dass die Basizität der tertiären Amine auf die Reaktionsfähigkeit mit Arsentrichlorid von grosser Bedeutung sei. Bei Dimethyl-o-bromanilin ist durch den Eintritt des Halogens in die Orthostellung zur Amidogruppe der basische Charakter ganz besonders abgeschwächt [1], was bei der m-Verbindung nicht in solchem Masse der Fall ist. Arsentrichlorid hat auch mit der o-Verbindung nicht reagiert. Danach müsste Arsentrichlorid mit dem Dimethylamidophenol, bei dem die basischen Eigenschaften mehr durch den sauren Charakter des Phenolrestes abgestumpft sind, noch weniger reagieren. Und in der Tat zeigten zahlreiche mit verschiedenen angewandten Mengenverhältnissen und bei verschieden langer Dauer des Erhitzens auf dem Wasserbade angestellte Versuche, dass das o-Dimethylamidophenol von Arsentrichlorid absolut nicht angegriffen wurde.

1) F. Beilstein und Ap. Karputow, Ann. 176, 37.

Lässt man dagegen Arsentrichlorid auf den entsprechenden Phenoläther, also das Dimethyl-o-anisidin einwirken, dessen basischer Charakter durch den Ätherrest bedeutend erhöht ist, so sehen wir, dass beide Verbindungen mit einander sehr leicht reagieren.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf Dimethyl-o-anisidin.

Dimethylamido-o-anisylarsenoxyd.



Das Oxyd wird am besten erhalten, indem man 15 g Dimethyl-o-anisidin nur 10 Minuten lang mit 30 g Arsentrichlorid erhitzt. Es bildet ein weisses Pulver, das leicht bei wenig höherer Temperatur und auch schnell an der Luft eine klebrige, glasige Masse bildet, die zuletzt ganz hart wird. Es tritt hierbei keine Zersetzung ein, denn durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Sodalösung unter Eiskühlung wird es wieder als weisses Pulver ausgeschieden.

Ausser in Salzsäure löst sich das Oxyd in Alkohol und Chloroform leicht, schwer dagegen in Wasser und Äther. Schmelzpunkt 60 °.

I. Elementaranalyse:

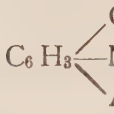
0,1943 g Substanz lieferten 0,3177 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

0,3257 g Substanz lieferten 0,2094 g $As_2O_7Mg_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
I. C	= 44,81 %	44,59 %
H	= 4,98 „	5,07 „
II. As	= 27,27 „	27,02 „

p-Dimethylamido-o-anisylarsinsäure.



Die Säure bildet sich analog den beiden Dimethylamido-tolylarsinsäuren durch Oxydation des Dimethylamido-o-anisylarsinoxyd mittels 30 % Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali. Auch diese Säure ist im Gegensatze zu der p-Dimethylamidophenylarsinsäure in verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich und konnte deshalb durch diese nicht isoliert werden.

Die alkalische Lösung wurde nach der Oxydation schwach salzsauer gemacht, zur Trockene eingedampft, der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und die Säure aus der alkoholischen Lösung mittels Petroleumäther ausgeschieden.

Zur Reinigung wurde die Säure wiederholt in absoluten Alkohol gelöst und mit Petroleumäther gefällt.

Die auf diese Weise isolierte Säure gab aber sehr wenig Ausbeute. In einer bedeutend grösseren

Menge erhält man sie, wenn man die alkalische Lösung nach der Oxydation mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und die Säure mit Bleiacetat als Bleisalz fällt. Die schönen weissen Kristalle des dimethylamido-o-anisylarsensauren Salzes werden in Wasser suspendiert und durch vorsichtiges Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure in die Arsinsäure, die sich in Wasser sofort auflöst, und das ausgeschiedene Bleisulfat gespalten. Letzteres wird abfiltriert und die wässerige Lösung der Dimethylamido-o-anisylarsinsäure auf dem Wasserbade langsam verdunstet. Bei genügender Konzentration scheidet sich die Säure in nadelförmigen Blättchen aus. Diese werden abfiltriert, getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther oder Petroleumäther gefällt.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist vollkommen analysenrein; sie bildet schöne weisse schmale Blättchen, die ähnlich wie die anderen von mir bereits beschriebenen Arsinsäuren beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern sich bei 160 ° unter Schwärzung und Aufschäumen zersetzt.

Ausser in Wasser und Alkohol ist diese Säure leicht löslich in Benzol, Chloroform und Mineralsäuren. Sonst zeigt sie alle Eigenschaften der homologen Arsinsäuren.

I. Elementaranalyse:

0,1719 g Substanz lieferte 0,2457 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.

II. Arsenbestimmung:

0,2907 g Substanz lieferte 0,1627 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnet:	Gefunden:
I. C = 39,27 %	38,98 %
H = 5,09 „	4,89 „
II. As = 27,27 „	27,02 „

Versuche, die Dimethylamido-o-anisylarsinsäure in die Dimethylamido-o-phenolarsinsäure überzuführen.

Da, wie bereits erwähnt, Arsentrichlorid auf Dimethylamido-o-phenol nicht einwirkt und man daher nicht zu der Dimethylamido-o-phenolarsinsäure gelangen kann, so war es nicht uninteressant, festzustellen, ob man nicht diese Säure durch Entalkylierung des Phenolätherrestes erhalten kann. Es sollte hierbei an Stelle der an O gebundenen Methylgruppe ein Wasserstoffatom treten:

Von den zahlreichen und zeitraubenden Versuchen, die mit methylalkoholischem und amylalkoholischem Kali, mit konz. Salzsäure und einem Gemisch von Eisessig und Bromwasserstoffsäure angestellt wurden, führte keiner zu dem gewünschten Resultat.

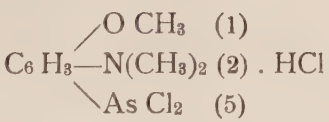
So wirkt äthyl- und amylalkoholisches Kali auf die OCH_3-Gruppe der Dimethylamido-o-anisylarsinsäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade gar nicht

ein, während beim Erhitzen im Autoclaven der Arsensäurerest abgespalten wird.

Konzentrierte Salzsäure zersetzt schon die Säure im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von 100°; beim Behandeln des dunkelgefärbten, schmierigen Inhalts mit Wasser kann man leicht die ausgeschiedene arsenige Säure nachweisen.

Eisessig-Bromwasserstoffsäure ruft schon nach 1 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade eine Zersetzung der Dimethylamido-o-anisylarsinsäure hervor. Giesst man nach dem Erhitzen die Lösung ins Wasser, so scheidet sich arsenige Säure ab.

Salzsaures Dimethylamido-o-anisylchlorarsin.



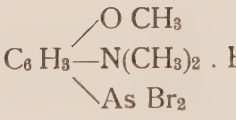
Dies salzsaure Chlorarsin fällt nach Zusatz von konz. Salzsäure zu der konz. salzsauren Lösung des Dimethylamido-o-anisylarsenoxyds sehr träge aus. Erst nach langsamem Verdunsten der Salzsäure scheidet es sich in schönen, farblosen Nadeln aus, die bei 152° schmelzen. An der Luft ist es ziemlich beständig.

Chlorbestimmung:

0,3542 g Substanz lieferten 0,4260 g Ag. Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 30,01 %	29,74 %

Bromwasserstoffsaures Dimethylamido-o-anisylbromarsin.



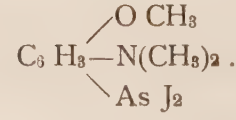
bildet weisse rhomboedrische Tafeln, die beim längeren Stehen an der Luft zerfliessen.

Brombestimmung:

0,3192 g Substanz lieferten 0,3807 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 51,07 %	50,75 %

Jodwasserstoffsaures Dimethylamido-o-anisyljodarsin.



kristallisiert aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther in hellgelben monoclinen Tafeln, die bei 92 ° sich unter Aufschäumen und Schwärzung zersetzen.

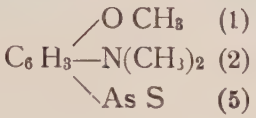
Im reinen Zustand ist das Salz an der Luft sehr beständig; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer dagegen in Äther.

Jodbestimmung:

0,2968 g Substanz lieferten 0,3486 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 62,74 %	62,55 %

Dimethylamido-o-anisylarsensulfür.



bildet ein gelbes kristallinisches Pulver, das am besten rein erhalten wird, indem man den Schwefelwasserstoff-Niederschlag trocknet und in Benzol löst. Auf Zusatz von wasserfreiem Äther fällt diese Verbindung schön kristallinisch aus. Schmelzpunkt 90 °.

Das Sulfür ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, noch schwerer in Äther.

Schwefelbestimmung:

0,4872 g Substanz gaben 0,4506 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 12,47 %	12,70 %.

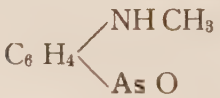
Einwirkung von Arsentrichlorid auf Dimethylamido-o-benzoesäureäthylester.

Es wurden 15 g des Esters mit 30 g Arsentrichlorid zusammengebracht und 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Als das Gemisch ins Wasser gegossen wurde, schied sich alles Arsen als arsenige Säure aus, und in der salzsauren Lösung konnte die Dimethylamidobenzoesäure nachgewiesen werden.

Versuche mit verschieden angewandten Mengenverhältnissen und bei verschieden langer Dauer des Erhitzens führten auch nicht zum Ziele, da sich stets dabei die freie Dimethylamidobenzoesäure abspaltete, die mit Arsentrichlorid im Sinne der Michaelisschen Synthese nicht reagierte, da ihr Charakter als Base zu schwach ist.

Einwirkung von Arsentrichlorid auf Monomethylanilin.

Monomethylamidoarsenoxyd.



Ähnlich wie die tertiären aromatischen Amine reagiert auch das Monomethylanilin nach der Michaelisschen Methode, zwar nicht so leicht, aber immerhin so, dass ungefähr 40 % des Amins in Reaktion tritt. Die Zeit, in der die Reaktion verläuft, dauert viel länger wie bei den tertiären Aminen. Während bei letzteren höchstens 15 Minuten erforderlich sind, muss man bei dem Monomethylanilin 30—40 Minuten auf dem Wasserbade erhitzen, bis die Reaktion beendet ist.

Von grosser Wichtigkeit hierbei ist es, dass das Monomethylanilin frei von der tertiären Base ist, deren Siedepunkte 192° zufällig übereinstimmen.

Zur Darstellung des Monomethylamido-phenylarsenoxyds benutzte ich das von Kahlbaum bezogene Monomethylanilin. Zur Reinigung habe ich dasselbe acetyliert und das erhaltene Monomethylacetanilid mit Salzsäure zerlegt.

Es wurden 15 g Monomethylanilin mit 30 g Arsentrichlorid zusammengebracht und tüchtig durchgemischt. Dabei trat sofort eine starke Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, welches zu einem grünlich-weissen Kristallbrei erstarrte. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurde eine hellgrüne Lösung erhalten, die noch so lange erhitzt wurde, bis sie anfing sich dunkelbraun zu färben und dickflüssig zu werden, wozu 30—40 Minuten erforderlich waren.

Zur Isolierung des Oxydes wurde ähnlich wie bei der Darstellung der anderen Arsenoxyden verfahren.

Das Monomethylamidophenylarsenoxyd bildet ein weisses, amorphes Pulver, das bei 65 ° schmilzt und an der Luft leicht verharzt. Sonst zeigt es alle Eigenschaften der Dimethylamidoalphyloxydoxyde.

Ausser in verdünnter Salzsäure löst es sich leicht in Alkohol, Chloroform und wässerigem ätzenden Alkali, sehr schwer dagegen in Wasser und kohlensaurem Alkali.

I. Elementaranalyse:

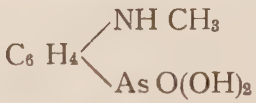
0,1838 g Substanz lieferten 0,2850 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

Arsenbestimmung:

0,4134 g Substanz lieferten 0,3223 g $As_2Mg_2O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
I. C	= 42,68 %	42,29 %
H	= 4,06 „	3,99 „
II. As	= 38,07 „	37,64 „

p-Monomethylamidophenylarsinsäure.



Zur Darstellung dieser Säure übergiesst man 5 g des Oxyds mit 100 ccm Wasser, fügt 20 ccm 15 prozentige Natronlauge hinzu, versetzt dann allmählich mit 8 ccm 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt schliesslich das ganze Reaktionsgemisch ½ Stunde auf dem Wasserbade, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Diese wird schwach salzsauer gemacht und auf dem Wasserbade langsam zur Trockene eingedampft. Der trockene Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und die Säure mit Petroleumäther aus der alkoholischen Lösung gefällt.

Zur Reinigung wird die Säure wiederholt aus einem Gemisch von Alkohol und Petroleumäther umkristallisiert. Sie bildet schmale Blättchen, die häufig wie Nadeln aussehen. Im Gegensatz zu der p-Dimethylamido-phenylarsinsäure ist sie sehr leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, ferner in

kalter, verdünnter Essigsäure. Sonst zeigt sie alle Eigenschaften der dimethylierten Aminoalphylarsinsäuren. Sie schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Schwärzung und Aufschäumen bei 190 °.

Magnesiamischung oder Calciumchlorid scheiden ihre Magnesium- und Calciumsalze nur in der Wärme aus.

I. Stickstoffbestimmung:

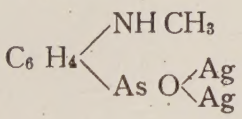
0,1886 g Substanz lieferten bei 14 ° und 764 mm Druck 9,5 ccm Stickstoff.

II. Arsenbestimmung:

0,2152 g Substanz lieferten 0,1435 g $As_2 Mg_2 O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
I. N = 6,06 %	6,02 %
II. As = 32,46 „	32,19 „

p-Monomethylamidophenylarsinsaures Silber.



Versetzt man die neutrale, wässerige Lösung der p-Monomethylamidophenylarsinsäure mit einer Silbernitratlösung, so scheidet sich das salzsaure Salz dieser Säure als weisses kristallinisches Pulver aus. Dieses wurde schnell abgesaugt und im Dunkeln getrocknet.

Sobald dieses Salz dem Lichte ausgesetzt ist, fängt es gleich an, dunkel zu werden. Es löst sich leicht in Ammoniak und fällt wieder auf Zusatz von Salpetersäure aus; in letzterer ist es gleichfalls leicht löslich.

Silberbestimmung:

0,3876 g Substanz lieferten 0,2333 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 45,58 %	45,31 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Michaelis ausgeführt.

Es ist meine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.

Lebenslauf.

Ich, Stanislaus Mroczkowski bin am 2. Mai 1878 in Posen als Sohn des Kaufmanns Vincent Mroczkowski und seiner Ehefrau Genovefa, geb. Graczyk, geboren. Zunächst besuchte ich die Bürgerschule in Posen. Nach Absolvierung derselben trat ich Ostern 1894 in das Königliche Mariengymnasium daselbst ein, das ich mit der Reife der Prima Ostern des Jahres 1903 verliess. Um Naturwissenschaften, speziell Chemie zu studieren, bezog ich hierauf die Universität Breslau. Meine Studien setzte ich im Wintersemester 1904 an der Universität Rostock fort. Im Juli 1906 bestand ich das chemische Verbandsexamen und im Mai 1907 das Intelligenzexamen. Seit Mai 1907 bis Dezember 1909 war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen und besuchte die Praktika folgender Herren Dozenten in Breslau: Prof. Dr. Ladenburg, Prof. Dr. Hintze, Prof. Dr. Ahrens, Prof. Dr. Herz; in Rostock: Prof. Dr. Michaelis, Prof. Dr. Geinitz, Prof. Dr. Wachsmuth.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus.